ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

Présentée au concours d'Agrégation du 15 février 1894

(Section de Physique, Chimie et Toxicologie)

ALCOOLS ALDÉHYDES

ET

ALCOOLS ACÉTONES

PAR

CHARLES ASTRE

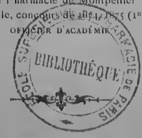
PHARMACIEN SUPÉRIEUR

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

Chargé des fonctions d'agrégé et du cours de Chimie générale à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Lauréat de la même École, concours de 1874-1875 (1er prix, médaille d'or)

OFFICIER D'ACADÉMIE



MONTPELLIER

IMPRIMERIE GUSTAVE FIRMIN ET MONTANE

(Ancien hôtel de la Faculté des Sciences)

1894

ALCOOLS ALDÉHYDES

ET

ALCOOLS ACÉTONES

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

Présentée au concours d'Agrégation du 15 février 1894

(Section de Physique, Chimie et Toxicologie)

ALCOOLS ALDÉHYDES

ET

ALCOOLS ACÉTONES

PAR

CHARLES ASTRE

PHARMACIEN SUPÉRIEUR

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

Chargé des fonctions d'agrégé et du cours de Chimie générale à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Lauréat de la même École, concours de 1874, 1875 (1er prix, médaille d'or)

OFFICIER D'ACADÉMIE



MONTPELLIER

IMPRIMERIE GUSTAVE FIRMIN ET MONTANE

(Ancien hôtel de la Faculté des Sciences)

1894

CONCOURS D'AGRÉGATION

Juges du Concours :

MM. RICHE, *président.*
JUNGFLEISCH.
BOUCHARDAT.
MOISSAN.
VILLIERS-MORIAMÉ.
JACQUEMIN.
MASSOL.

Juges suppléants :

MM. LEROUX.
LEIDIÉ.
GAUTIER.
BÉHAL.

Secrétaire :

M. MADOULÉ.

Candidats :

MM. ASTRE.
BERTHELOT.
CAUSSE.
IMBERT.
MESLANS.
MOUREU.
OUVRARD.
~~ROUVIER.~~

ALCOOLS ALDÉHYDES

ET

ALCOOLS ACÉTONES



INTRODUCTION

La juxtaposition de la fonction alcool aux fonctions aldéhyde ou acétone, ne modifie pas sensiblement les propriétés générales de ces dernières, et il existe entre les alcools aldéhydes et les alcools acétones les mêmes relations qu'entre les aldéhydes et les acétones.

Les alcools aldéhydes et les alcools acétones sont les dérivés aldéhydiques ou acétoniques d'alcools polyatomiques conservant encore une ou plusieurs fois la fonction alcool et possédant un certain nombre de propriétés communes :

Ils sont tous très solubles dans l'eau.

Ils sont fixes.

Ils réduisent la liqueur cupro-potassique et le nitrate d'argent en solution ammoniacale.

Les alcalis les altèrent à la température ordinaire et surtout à 100 degrés.

La plupart fermentent sous l'influence de la levûre de bière.

Avec l'hydroxylamine ils fournissent des oximes.

Ils donnent des combinaisons cristallisées avec la phénylhydrazine (hydrazones, dihydrazones, osazones).

Ils ont généralement un goût sucré.

Ils sont moins stables que les aldéhydes et les acétones ordinaires qui leur correspondent, c'est-à-dire que les aldéhydes et les acétones qui contiennent le même nombre d'atomes de carbone, mais ne possédant pas d'oxhydrile alcoolique.

Les alcools aldéhydes s'hydrurent plus facilement que les aldéhydes ordinaires.

Les oxydants transforment les alcools aldéhydes en acides qui, généralement, perdent facilement de l'hydrogène et de l'oxygène à l'état d'eau et donnent les lactones correspondantes.

Nous nous proposons d'ailleurs d'indiquer dans un chapitre spécial les propriétés principales des alcools aldéhydes et des alcools acétones.

Pour la commodité de l'étude de ces corps, il était bon de les classer :

Gerhardt, dans son *Traité de chimie organique* (1854), place le ligneux, l'amidon, le sucre et leurs congénères comme appendice aux dérivés propioniques, et ne leur consacre qu'une place tellement restreinte, que le lecteur ne peut guère soupçonner l'importance de ces corps en voyant le faible développement accordé à leur étude. Gerhardt n'établissait d'ailleurs aucune relation précise entre les sucres et leurs anhydrides ou leurs hydrates ; et les liens qui unissent les substances sucrées à l'amidon, à la cellulose, au ligneux, etc... ainsi qu'à la mannite, à la dulcite, etc..., lui étaient inconnus.

Déjà, dès 1854, Berthelot considère les corps sucrés comme jouant le rôle d'alcools polyatomiques (1). Mais ce n'est qu'en 1862, qu'il groupe le premier, sous le nom de glucoses ou sucres réducteurs, les

(1) Berthelot. — Sur les principes sucrés. Leçons faites à la Soc. chim., 1862, p. 261.

alcools aldéhydes ou alcools acétones possédant les propriétés qui viennent d'être indiquées et répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$. (1)

Fischer a montré en 1887 (2) que les glucoses exprimés par la formule génerale $C^nH^{2n}O^n$ pouvaient être séparés en deux grandes classes :

Les glucoses aldéhydiques, qu'il a désignés sous le nom d'*aldoses*, et les glucoses acétoniques, qu'il a désignés sous le nom de *cétoses*.

La découverte des sucres réducteurs à excès d'hydrogène (méthyl-pentoses, etc.) ou à excès d'oxygène (osones) montre que les termes de aldose et de cétose doivent prendre une signification plus large ; aussi sommes-nous d'avis de les étendre à tous les alcools aldéhydes ou alcools acétones connus.

Le sujet se trouvera ainsi simplifié au point de vue de l'ordre à suivre dans son étude, car tous les composés à fonction mixte, alcools aldéhydes et alcools acétones, y seront groupés en deux grandes classes : les aldoses et les cétoses.

Pour rendre plus claire l'exposition de notre travail et éviter des répétitions inutiles, nous avons cru devoir indiquer, dans un premier chapitre, les principales réactions des corps que nous avons à étudier et dont certaines ont permis, soit de les obtenir à l'état de pureté, soit d'en faire la synthèse.

Dans un deuxième chapitre, nous faisons l'exposé des méthodes qui permettent de réaliser la synthèse des sucres en partant des composés aldéhydiques les plus simples, en accordant la plus large place aux recherches remarquables de Fischer.

Après cet exposé général du sujet qui nous occupe, nous avons passé en revue les principales aldoses et cétoses connues ; les deux derniers chapitres sont consacrés à cette étude.

---

(1) Berthelot. — Sur les principes sucrés. Leçons faites à la Soc. chim., 1862, p. 275.

(2) Fischer. — Berichte, t. XX, p. 824.

CHAPITRE PREMIER

RÉACTIONS PRINCIPALES DES ALDOSES ET DES CÉTOSES

Action de l'hydrogène naissant

Les aldoses et les cétoses peuvent fixer de l'hydrogène pour régénérer l'alcool polyatomique dont elles dérivent. Mais, fait singulier à signaler, l'hydrogène naissant dégagé par le zinc et l'acide sulfurique ou acétique, qui est sans action sur les aldéhydes ou acétones ordinaires ainsi que sur les aldoses et les cétoses, agit sur la partie aldéhydique dans un composé à la fois aldéhydique et acétonique (osone), tout en respectant la partie acétonique, et donne une cétose. Ce n'est que par l'amalgame de sodium que la partie acétonique est hydrurée à son tour. Ainsi, quand on traite une osone par le zinc et l'acide acétique, on transforme cette osone en cétose et cette dernière ne donne l'alcool correspondant qu'en faisant intervenir l'amalgame de sodium.

Au contraire, quand on traite à froid une lactone par l'amalgame de sodium et l'acide sulfurique,on transforme cette lactone en aldose. Par une action prolongée de l'amalgame de sodium le groupe aldéhydique s'hydrure à son tour, et on obtient l'alcool correspondant à l'aldose.

L'acide iodhydrique peut, lui aussi, être considéré comme un agent d'hydrogénation. Quand on le fait agir à 280° sur une aldose ou une cétose, il détermine la formation de l'hydrocarbure ou de l'éther iodhydrique de l'alcool monoatomique primaire correspondant.

Action des oxydants

Par une oxydation ménagée à l'eau de chlore ou de brome, les aldoses, même en solution acide, donnent l'acide monoatomique

correspondant, tandis que les cétoses ne sont que faiblement attaquées par les mêmes réactifs, alors même qu'elles sont en solution alcaline.

Ainsi le sucre de raisin et le galactose, en solution acide, donnent par l'eau de brome, les acides gluconique et galactonique ; dans les même conditions, le sucre de fruits n'est que lentement attaqué.

Par une oxydation plus énergique, les aldoses donnent des acides bibasiques, tandis que les cétoses se scindent d'après la règle de Popoff (1) en produits moins riches en carbone, le carbonyle CO restant uni au groupe le moins carboné. Nous ferons observer que la nature des produits de dédoublement des cétoses par les oxydants nous fournira un renseignement précieux sur leur constitution ainsi que sur celle des alcools polyatomiques dont elles dérivent.

Les acides fournis par l'oxydation des aldoses sont généralement peu stables et se transforment partiellement, au moment de leur préparation, en lactones correspondantes ; cette transformation devient plus complète, lorsque l'on évapore leur solution aqueuse (2).

Cette dernière réaction est très importante, car les lactones obtenues, traitées par l'amalgame de sodium en solution sulfurique froide, se transforment en aldoses, l'hydrogène régénérant le groupe alcool secondaire (3), avant d'agir sur le groupe aldéhydique pour le transformer en alcool ; de telle sorte que la réaction est la suivante :

$$\underbrace{CH^2OH - CHOH - CH - (CHOH)^2 - CO}_{O} + H^2 = CH^2OH - (CHOH)^4 - C \lessdot {}^{H}_{O}$$

Si l'action de l'amalgame de sodium est prolongée, on obtient l'alcool correspondant à l'aldose.

La transformation directe du groupe carboxyle en groupe aldéhydique, au moyen de l'hydrogène naissant, qui semble impossible avec

(1) D. Ch. g., t. IV, p. 120 ; — t. V, p. 38 ; — t. VI, p. 560, 1255 et Bull. Soc. ch., t. XVII, p. 268.

(2) D. Ch. g., t. XXII, p. 2144 (Fischer).

(3) D. Ch. g., t. XXII, p. 2204 et XXIII, p. 930.

les acides ordinaires, peut d'ailleurs être opérée très facilement avec les acides dérivés des sucres et susceptibles de fournir facilement des lactones, que ces acides soient monobasiques ou polybasiques.

Ainsi, les acides gluconique, mannonique, arabinose carbonique, mannose carbonique, rhamnose carbonique, etc..., traités par l'hydrogène naissant, donneront d'abord le composé aldéhydique puis l'alcool correspondant, et il en sera de même de l'acide saccharique et des acides polybasiques du même groupe.

Les acides glycérique, tartrique et malique, au contraire, qui ne donnent pas de lactones, ne peuvent pas, dans les mêmes conditions, être transformés en aldéhydes.

L'acide oxalique est un produit constant de l'oxydation des aldoses et des cétoses par l'acide nitrique et se forme d'autant plus abondamment que l'agent oxydant est plus concentré. Il se produit, d'ailleurs, toutes les fois que l'on soumet les aldoses ou les cétoses à l'action d'un oxydant énergique.

La potasse, dont l'action sur les aldéhydes peut être rapprochée de celle des oxydants, donne un acide et un alcool ; mais cette réaction s'observe surtout avec les termes inférieurs de la série des aldéhydes. En solution aqueuse et à l'ébullition, la potasse transforme les aldéhydes en substances résinoïdes ayant les caractères des résines naturelles.

Les aldoses et les cétoses sont fortement altérées par les alcalis ; la solution se colore en brun et il se forme des acides glucique et mélassique. Avec la soude concentrée, il se produit en outre des quantités notables d'acide éthylidénolactique.

Action des acides

Les aldoses et les cétoses autres que celles désignées par Fischer sous le nom de *glucoses* ou *sucres réducteurs* ne donnent pas de réactions bien intéressantes avec les acides ; il est à remarquer cependant, que les acides agissent sur les groupes alcooliques et non

sur les groupes aldéhydiques ou acétoniques, et donnent de véritables éthers possédant encore la fonction aldéhydique ou acétonique.

Le caractère qui vient d'être indiqué se retrouve chez les sucres réducteurs, où l'action des acides s'arrête toujours dès que tous les oxhydriles alcooliques sont éthérifiés par les acides. L'action des acides organiques sur les sucres réducteurs donne naissance à des composés très importants, analogues aux produits naturels désignés sous le nom de *glucosides;* aussi est-il nécessaire de dire quelques mots de l'action générale de ces acides sur les sucres réducteurs.

Les glucosides résultant de l'union des acides avec les sucres réducteurs, les seuls qui doivent nous occuper ici, peuvent être comparés aux corps gras par leur constitution et leurs propriétés, mais ils sont bien plus altérables sous l'influence de la chaleur ou des alcalis (1).

Ce défaut de stabilité des combinaisons éthérées des sucres réducteurs explique la difficulté que l'on éprouve à reproduire les glucosides naturels qui doivent avoir pris naissance dans des conditions très voisines de leur altération, et dont les produits de dédoublement sont, pour la même cause, difficiles à obtenir.

De là résulte encore une incertitude, que l'on éprouve souvent, au sujet de la nature du véritable sucre préexistant dans les combinaisons naturelles; ces sucres ayant pu être modifiés par les acides ou les ferments qui ont servi à les mettre en liberté. La combinaison directe des sucres réducteurs avec les acides organiques, ou formation des glucosides, est, par suite, une opération délicate qui s'effectue en chauffant le mélange d'acide et de glucose vers 100° à 120°.

Quelles que soient les précautions prises, on obtient, en général, par suite d'une élimination d'eau supérieure à celle qui correspond à la formation de l'éther, non l'éther du glucose soumis à l'expérience, mais celui de son anhydride (glucosane, lévulosane, etc., etc.).

La combinaison des sucres réducteurs s'effectue mieux avec les

(1) Berthelot. — Leçons sur les principes sucrés. 1862.

anhydrides acides ou les chlorures d'acides qu'avec les acides eux-mêmes, et cette méthode a permis à Schutzenberger, Colley, etc., de préparer de nombreux éthers des glucoses.

Action du bisulfite de sodium

Le bisulfite de sodium s'unit aux aldoses et aux cétoses, comme il s'unit aux aldéhydes ou aux acétones ordinaires ; il est à remarquer que la combinaison du bisulfite de sodium avec les cétoses n'a lieu qu'autant que ces dernières contiennent le radical méthyle. Malheureusement, la réaction du bisulfite de sodium sur les aldoses et les cétoses est purement fonctionnelle, et ne peut servir à la séparation des diverses aldoses ou cétoses, à cause des propriétés trop voisines que présentent les combinaisons bisulfitées.

Action de l'acide cyanhydrique

L'acide cyanhydrique s'unit aux aldoses et aux cétoses ; le composé formé est un véritable nitrile donnant par saponification un acide alcool et de l'ammoniaque.

Cette réaction a été découverte par Simpson et Gautier (1), elle permet de savoir à quel carbone s'est soudé CAzH, et, par suite, de connaître la position occupée par les groupes COH ou CO dans la molécule primitive. Etendue par Schutzenberger (2) aux sucres, elle a permis à Kiliani (3) de déterminer la nature aldéhydique ou acétonique de ces corps, en même temps qu'elle a jeté un grand jour sur leur constitution. On remarquera, en effet, que toutes les fois que CAzH s'unira à un groupement acétonique, le groupement CO^2H se trouvera dans une chaîne latérale, tandis qu'il sera dans la chaîne normale, si CAzH s'est uni à un groupement aldéhydique.

---

(1) Bull. Soc. chim., t. VIII, p. 277.

(2) Maquenne. — Conférences faites à la Soc. de chim. de Paris. Années 1887-1888, p. 225.

(3) Berichte, t. XVIII, p. 3066 et t. XIX, p. 221-767-1128.

En résumé, les aldoses et les cétoses forment avec l'acide cyanhydrique des combinaisons que l'eau et les alcalis convertissent en acides hexoniques, heptoniques, etc. Comme les acides peuvent, soit par réduction directe avec l'hydrogène naissant, soit en les transformant en lactones, donner les dérivés aldéhydiques qui leur correspondent, on voit que l'on pourra obtenir, en très grand nombre, les homologues supérieurs des sucres naturels ou artificiels.

On doit remarquer, toutefois, que le dérivé aldéhydique supérieur, obtenu en traitant une cétose ou une aldose par CAzH sera toujours une aldose, puisque le groupement aldéhydique se formera toujours avec le carbone de CAzH qui sera forcément un carbone terminal.

Action de l'ammoniaque

L'ammoniaque peut se fixer directement et avec la plus grande facilité sur le groupement aldéhydique COH, qu'elle transforme en groupement $CH.OH.AzH^2$. Les composés qui en dérivent régénèrent facilement l'aldéhyde et l'ammoniaque.

Les corps à fonction aldéhyde peuvent également s'unir à l'ammoniaque, en différentes proportions, avec élimination d'eau et donner des bases organiques complexes ; parmi ces dernières, il en est d'oxygénées que Schiff a désignées sous le nom d'*oxaldines*. Ces bases oxygénées offrent la propriété intéressante de donner, par déshydratation, les bases de la série pyridique.

Les corps à fonction acétonique peuvent également fournir, avec l'ammoniaque, des bases organiques puissantes d'une complexité plus ou moins grande. Ces dernières n'ont été bien étudiées que pour l'acétone ordinaire ; on leur a donné le nom d'*acétonamines*.

Si on applique aux aldoses et aux cétoses, renfermant plusieurs groupes alcooliques, les propriétés des alcools polyatomiques si magistralement exposées par M. Berthelot dans ses leçons sur les principes sucrés, on peut concevoir le nombre infini d'alcalis simples ou composés, auxquels ces corps peuvent donner naissance (1).

---

(1) Berthelot. — Leçons faites à la Société chimique (1862), p. 220.

Ces composés ammoniacaux doivent jouer un rôle essentiel dans la constitution d'un grand nombre d'alcaloïdes naturels (1).

Action de l'hydroxylamine

On sait que lorsqu'on traite une aldéhyde ou une acétone ordinaire par l'hydroxylamine, de l'eau se forme aux dépens de l'oxygène aldéhydique ou acétonique et de H^2 de l'hydroxylamine, tandis que le groupe diatomique AzOH va prendre la place de l'oxygène aldéhydique ou acétonique disparu.

$$\begin{matrix} H \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{matrix} + AzH^2OH = H^2O + \begin{matrix} H \\ | \\ C \\ | \\ R \end{matrix} = AzOH$$

$$\begin{matrix} R \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{matrix} + AzH^2OH = H^2O + \begin{matrix} R \\ | \\ C \\ | \\ R \end{matrix} = AzOH$$

Les composés fournis dans cette réaction par les aldéhydes portent le nom *d'aldoximes* et ceux fournis par les acétones sont nommés *acétoximes*.

Les aldoximes ou acétoximes traités par un chlorure de radical acide donnent un nitrile.

$$\begin{matrix} C < \begin{matrix} AzOH \\ H \end{matrix} \\ | \\ R \end{matrix} + C^2H^3OCl = ClH + C^2H^3O.OH + \begin{matrix} C \equiv Az \\ | \\ R \end{matrix}$$

Traités par l'hydrogène naissant, ils donnent des amines.

$$\begin{matrix} C < \begin{matrix} AzOH \\ H \end{matrix} \\ | \\ R \end{matrix} + H^4 = H^2O + \begin{matrix} C < \begin{matrix} H^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \\ | \\ R \end{matrix}$$

L'oxhydrile OH du groupe AzOH se comporte comme un oxhydrile

(1) Berthelot. — Leçons faites à la Société chimique (1862), p. 309.

alcoolique ; c'est ainsi qu'en traitant les aldoximes par un acide, il y a formation d'eau et production d'un éther. De même, si on traite un aldoxime par l'alcoolate de sodium, l'alcool est régénéré, et il se forme un dérivé sodé, susceptible de faire la double décomposition avec les iodures alcooliques :

$$\begin{matrix} R \\ | \\ C \\ | \\ R \end{matrix} = AzONa + C^2H^5I = INa + \begin{matrix} R \\ | \\ C \\ | \\ R \end{matrix} = AzO - C^2H^5$$

Les aldoximes et les acétoximes traitées à l'ébullition par les acides se transforment en leurs composants ; il se forme un sel d'hydroxylamine et l'aldéhyde ou l'acétone sont régénérées.

$$\begin{matrix} C \\ | \\ R \end{matrix} \lessdot \begin{matrix} H \\ AzOH \end{matrix} + H^2O + ClH = \begin{matrix} C \\ | \\ R \end{matrix} \lessdot \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} + AzH^2OH, ClH$$

Toutes les réactions qui viennent d'être indiquées sont vraies pour les aldoses et les cétoses, et la dernière peut, comme nous allons le voir, être rapprochée de celle qui consiste à régénérer les sucres en partant de leur phénylhydrazone ou de leur osazone : elle va nous permettre d'expliquer d'une façon très simple l'action de l'acide chlorhydrique sur ces produits.

Action de la phénylhydrazine

(Formation des hydrazones, des osazones, des osones)

Lorsque l'on traite une aldose ou une cétose par la phénylhydrazine, il se produit une réaction analogue à celle que donne l'hydroxylamine. L'oxygène aldéhydique ou acétonique est éliminé à l'état d'eau avec H^2 de la phénylhydrazine, et le radical diatomique :

$$= Az - Az < \begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}$$

de cette dernière va prendre la place de l'oxygène disparu, pour donner naissance à une hydrazone.

$$CH^2OH - (CHOH)^4 - C \lessdot {}^{H}_{O} + H^2Az - Az < {}^{H}_{C^6H^5} =$$

Glucose

$$H^2O + CH^2OH - (CHOH)^4 - CH = Az - Az < {}^{H}_{C^6H^5}$$

Glucophénylhydrazone

Lorsqu'un composé renferme deux groupes hydrazones dans deux atomes de carbone voisins, il porte le nom d'osazone ; si les deux groupes hydrazones sont dans des atomes de carbone non voisins, on a une dihydrazone.

Les osazones peuvent prendre naissance, non seulement en traitant par la phénylhydrazine un composé contenant à la fois un groupe aldéhydique et un groupe acétonique voisins, mais aussi en traitant par la phénylhydrazine une hydrazone ayant dans le voisinage du groupe hydrazinique substitué, un carbone à oxhydrile alcoolique.

Quand on traite du sucre de raisin, par exemple, par de la phénylhydrazine en solution dans l'acide acétique ou dans l'acide azotique étendu (1), ce sucre s'unit d'abord à la phénylhydrazine à la façon des aldéhydes ordinaires et donne une hydrazone :

$$CH^2OH - (CHOH)^3 - CHOH - CH = Az - Az < {}^{C^6H^5}_{H}$$

puis par la chaleur et en présence d'un excès de phénylhydrazine, l'hydrazone éprouve une oxydation particulière, le groupe alcoolique, voisin du carbone à groupe hydrazinique substitué se transforme en carbonyle CO qui fixe alors une nouvelle molécule de phénylhydrazine, suivant la réaction connue, et se transforme en glucosazone (2), dont la constitution est exprimée par la formule suivante :

$$\begin{array}{c} CH^2OH - (CHOH)^3 - C - CH \\ {}^{H}_{C^6H^5} > Az - \overset{\|}{Az} \quad \overset{\|}{Az} - Az < {}^{H}_{C^6H^5} \end{array}$$

(1) Berichte, t. XVII, p. 579.

(2) Berichte, t. XX, p. 822.

Avec le sucre de fruits, qui est une cétose ayant pour formule $CH^2OH - (CHOH)^3 - CO - CH^2OH$, l'introduction du groupe hydrazinique se ferait dans un ordre inverse ; on aurait d'abord une hydrazone :

$$\begin{array}{l} CH^2OH - (CHOH)^3 - C - CH^2OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad Az - Az < {}^{H}_{C^6H^5} \end{array}$$

puis le groupe alcoolique final s'oxyderait et se transformerait en un groupe aldéhydique, sur lequel agirait une nouvelle molécule de phénylhydrazine et finalement on aurait la même glucosazone qu'en partant du sucre de raisin.

Si l'on remarque que pendant la transformation de la phénylhydrazone en osazone, il se forme un sel ammoniacal et un sel d'aniline de l'acide ayant servi à acidifier la liqueur, il est possible de se rendre compte des réactions qui donnent naissance à l'osazone.

En effet le groupe alcoolique étant devenu moins stable grâce au voisinage du groupe hydrazone, perd deux atomes d'hydrogène qui se portent sur une molécule de phénylhydrazine et la dédoublent en ammoniaque et aniline. Ce dédoublement est favorisé lui-même par la présence de l'acide qui tend à donner des sels ammoniacaux.

L'équation rendant compte de cette réaction peut être exprimée de la façon suivante :

$$\begin{array}{l} C < {}^{H}_{Az^2HC^6H^5} + Az^2H^3C^6H^5 + 2C^2H^4O^2 = \\ | \\ C < {}^{H}_{OH} \\ | \\ R \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C < {}^{H}_{Az^2HC^6H^5} + C^2H^3O^2AzH^4 + C^2H^4O^2AzH^2C^6H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{array}$$

La phénylhydrazine agissant sur le composé aldéhydique ou acétonique ainsi formé donne l'osazone.

Les phénylhydrazones fournies par les aldoses et les cétoses sont généralement très solubles dans l'eau, cependant celles données par le mannose et ses dérivés font exception ; dès lors, sauf avec les mannoses, la séparation des sucres à l'état de phénylhydrazones n'est pas pratique.

Si les sucres pouvaient être séparés à l'état de phénylhydrazone, rien ne serait plus facile que de les régénérer et il suffirait pour cela de les traiter par l'acide chlorhydrique bouillant ; la réaction qui se produit dans ce cas est, comme nous l'avons indiqué, analogue à celle que donnent les aldoximes et les acétoximes. Le composé aldéhydique ou acétonique est régénéré en même temps qu'il se forme un sel de phénylhydrazine.

Ainsi, par exemple, en traitant le mannose phénylhydrazone par l'acide chlorhydrique on a :

$$CH^2OH - (CHOH)^4 - C \lessdot {}^{H}_{Az - Az < {}^{H}_{C^6H^5}} + H^2O + ClH =$$

$$CH^2OH - (CHOH)^4 - C \lessdot {}^{H}_{O} + H^2Az - Az < {}^{H}_{C^6H^5, ClH}$$

Si les phénylhydrazones ne peuvent généralement pas servir à la séparation des sucres, il n'en est pas de même des osazones, qui, presque insolubles dans l'eau, sont précieuses pour la purification des sucres ; elles cristallisent en effet assez facilement et se précipitent même des solutions étendues. Elles se distinguent en outre entre elles par leur solubilité, leur point de fusion et leurs caractères optiques ; aussi sont-elles fréquemment employées pour la diagnose des sucres.

Pour remonter de l'osazone au sucre qui l'a fournie, l'opération était assez délicate. L'osazone s'étant formée par oxydation de la phénylhydrazone et transformation préalable de celle-ci en un nouveau composé aldéhydique ou acétonique, on pourrait bien, en traitant l'osazone par l'acide chlorhydrique bouillant, mettre en liberté l'acétone aldéhyde correspondante, mais on ne régénérerait pas ainsi le sucre primitif. Cependant le composé aldéhyde acétone, mis en liberté par l'acide chlorhydrique, appelé osone par Fischer, peut être séparé à l'état de

pureté, sous la forme de combinaison plombique, de la liqueur mère dans laquelle il a pris naissance et si on le traite alors par l'acide acétique et la poudre de zinc, le groupe aldéhydique s'hydrurant seul, on obtient une cétose.

On peut remarquer, en outre, que l'osone traitée par la phénylhydrazine est susceptible de régénérer la glucosazone d'où elle dérive, que cette dernière traitée par la poudre de zinc et l'acide acétique, donne une base azotée isomérique avec la glucosamine, et qu'en traitant cette base par l'acide azoteux, on remplacera AzH^2 du groupe aminé par OH et on aura une cétose (1).

Voici la série des réactions qui amènent dans ce dernier cas aux cétoses : Sous l'influence de l'acide acétique et du zinc, le groupe hydrazinique de la partie acétonique est détaché et remplacé par l'oxygène. Dans l'autre groupe, a lieu, sous l'influence de l'hydrogène naissant, une rupture de la chaîne azotée ; l'un des atomes d'azote se détache, et donne de l'aniline, tandis que l'autre reste uni au carbone de la molécule sucrée, et donne la base amidée : $CH^2OH—(CHOH)^3—CO — CH^2AzH^2$. Cette dernière traitée par AzOOH donne la cétose.

Mais ce dernier procédé, qui donne de si bons résultats avec la glucosazone ordinaire, parce que la base amidée fournie par celle-ci est cristallisable, n'est pas applicable dans d'autres cas, les bases fournies par les autres sucres n'étant pas cristallisables et ne pouvant, par suite, être isolées du mélange réagissant.

En résumé, quand on a transformé un sucre en osone, on peut avec celle-ci obtenir la cétose correspondante au sucre d'où l'on est parti ; il suffit pour cela de traiter l'osone par le zinc et l'acide acétique. Comme l'osone peut facilement être séparée, à l'état de combinaison plombique, du mélange dans lequel elle a pris naissance, cette méthode est applicable à tous les sucres.

Dans des cas assez rares, la cétose correspondant au sucre peut encore être obtenue en transformant l'osone en phénylosazone et trai-

(1) Fischer et Taffel, Ber. t. XX, p. 2569.

tant celle-ci d'abord par l'acide acétique et le zinc, puis par l'acide azoteux. Comme le dérivé aminé des sucres qui se forme au moment où l'on traite les phénylosazones par le zinc et l'acide acétique est généralement incristallisable et ne peut, par suite, être isolé du mélange réagissant, cette méthode est loin d'être aussi générale que la précédente. *On peut voir que, quel que soit le sucre d'où l'on est parti, les deux méthodes précédentes donnent du sucre de fruits.* Ces deux méthodes permettront donc probablement d'obtenir les cétoses dérivées de toutes les aldoses connues, ou qui pourront être découvertes.

Si l'on veut, à l'aide d'une cétose, obtenir une aldose, il faut remonter à l'alcool correspondant. Ainsi, si l'on veut avec du sucre de fruits obtenir du sucre de raisin, on devra d'abord transformer le sucre de fruits en mannite par l'amalgame de sodium, puis soumettre celle-ci à une oxydation ménagée par l'acide nitrique, ce qui donnera l'aldéhyde correspondante ou mannose que l'on transformera, comme nous le verrons plus tard, en sucre de raisin.

Action de la phénylhydrazine sur les acides du groupe des sucres (Phénylhydrazides).

Nous avons vu que les aldoses s'oxydent en solution alcaline par l'eau de chlore ou de brome et donnent les acides monobasiques correspondants. Il semblait, dès lors, que l'acide monobasique dérivé d'une aldose devait être obtenu très facilement ; mais il n'en est rien, les produits d'oxydation qui prennent naissance en même temps que l'acide empêchant celui-ci de cristalliser et exerçant la même influence sur ses sels.

Pour obtenir les acides monobasiques à l'état de pureté, Fischer a traité à chaud leur solution aqueuse par la phénylhydrazine ; il se forme, dans ces conditions, des *phénylhydrazides* bien cristallisés (1), que l'on peut obtenir facilement à l'état de pureté, et qui régénèrent l'acide quand on les traite par l'eau de baryte.

---

(1) Berichte, t. XXII, p. 2728. — Fischer et Passmore.

La réaction donnant naissance aux phénylhydrazides peut être exprimée de la façon suivante :

$$CH^2OH - (CHOH)^4 - C \lessdot {O \atop OH} + AzH^2 - Az < {H \atop C^6H^5} =$$

$$H^2O + CH^2OH - (CHOH)^4 - C \lessdot {O \atop AzH} - Az < {H \atop C^6H^5}$$

Le phénylhydrazide traité par l'eau de baryte donne un sel barytique de l'acide, tandis que la phénylhydrazine est régénérée.

Condensation des aldéhydes (aldolisation).

Les aldéhydes se polymérisent d'autant plus facilement que l'on a affaire aux termes inférieurs de la série. Les acétones ne se polymérisent que difficilement.

La polymérisation des aldéhydes s'effectue sous les influences les plus diverses (1). Les acides, certains sels neutres, tels que le chlorure de zinc ou le chlorure de calcium opèrent cette transformation souvent brusquement, et avec un grand dégagement de chaleur ; les produits obtenus sont dédoublables en leurs constituants, sous l'influence de la chaleur.

Il existe, en outre, des produits résultant de la condensation de plusieurs molécules d'aldéhydes ou de l'union de molécules d'aldéhydes et de molécules d'acétones, qui ne peuvent plus se dédoubler par la chaleur en leurs constituants ; ces corps sont encore des polymères des aldéhydes ou des acétones qui leur ont donné naissance, mais ils ont en réalité une constitution autre que ces dernières, et résultent non pas de la simple condensation, mais de la soudure de plusieurs molécules en une seule.

Ces derniers corps sont en réalité des alcools aldéhydes (aldoses) ou des alcools acétones (cétoses), quelque simple que soit la molécule de l'aldéhyde qui leur a donné naissance.

Ainsi, par exemple, deux molécules d'aldéhyde formique, en s'unis-

(1) D. Ch. g., t. III, p. 468 (Zincke et Kekulé).

sant, donneront l'aldéhyde alcool, qui n'est autre chose que la monoaldéhyde glycolique :

$$\begin{array}{l} C \lessdot {}^{H}_{O} \\ \vert \\ C \lessdot {}^{H^2}_{OH} \end{array}$$

L'aldolisation des aldéhydes, c'est-à-dire leur transformation en produits plus condensés non dédoublables, peut être effectuée de plusieurs manières :

Pour les aldéhydes à fonction simple, telles que l'aldéhyde ordinaire, on abandonne à froid, comme l'a indiqué Wurtz (1), l'aldéhyde mêlée à l'acide chlorhydrique.

Pour les aldoses et les cétoses on a d'abord employé la chaux à la température ordinaire, ou à 50° ; on emploie généralement aujourd'hui la grenaille de plomb et le sulfate de magnésie (2).

(1) Wurtz. — Conférences faites à la Soc. chim. de Paris, 1883, p. 1.
(2) Low. — Berichte, XXII, p. 359.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE DES SUCRES

En nous appuyant sur les réactions qui viennent d'être indiquées au sujet des propriétés générales des aldoses et des cétoses, il nous est possible d'aborder la question de la synthèse des sucres.

(a) *Constitution des sucres.* — Mais voyons d'abord quelle est la constitution des sucres les plus importants dont nous nous proposons de faire la synthèse.

Les formules actuellement employées :

$CH^2OH - (CHOH)^4 - C \lessdot {}^{O}_{H}$ pour le sucre de raisin et le galactose et

$CH^2OH - (CHOH)^3 - CO - C \lessdot {}^{H^2}_{OH}$ pour le sucre de fruits, sont établies d'une façon indiscutable par les faits suivants :

Le sucre de raisin et le sucre de fruits sont transformés en mannite par l'amalgame de sodium ; dans les mêmes conditions le galactose donne de la dulcite. Or, la mannite et la dulcite devant être considérées comme des alcools hexatomiques dérivés de l'hexane normal, puisqu'elles donnent un dérivé hexacétique et se transforment par l'acide iodhydrique en hexane monoiodé normal, on est amené à conclure que les sucres précédents sont les aldéhydes ou acétones de ces alcools hexatomiques.

Le sucre de raisin et le galactose donnent les acides gluconiques et galactoniques, acides monobasiques, par une oxydation ménagée à l'eau de chlore ou de brome froide ; si l'oxydation est prolongée, on obtient les acides saccharique et mucique qui sont bibasiques.

Le sucre de fruits n'est attaqué que lentement par l'eau de brome

froide : par l'action d'un oxydant plus puissant, il se scinde en produits moins riches en carbone.

Les trois sucres précédents s'unissent tous à CAzH comme les aldéhydes et les acétones ordinaires ; la saponification des nitriles ainsi obtenus fournit trois acides différents $C^7H^{14}O^8$, qui, chauffés avec l'acide iodhydrique, se transforment en acides heptyliques. Le sucre de raisin et le galactose donnent ainsi l'acide heptylique normal, tandis que le sucre de fruits donne l'acide méthylbutylacétique.

$$\begin{array}{c} C^4H^9 \\ | \\ H - C - C \lessdot \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Les dérivés fournis par l'acide cyanhydrique confirment la formule admise pour le sucre de raisin et établissent d'une manière certaine la formule cétonique du lévulose.

Enfin, la constitution du sucre de raisin et du fructose a été vérifiée en dernier lieu par la production d'hydrazones et d'oximes qui se forment comme avec les aldéhydes ou les acétones simples.

Avant d'indiquer comment Fischer, en partant du composé aldéhydique le plus simple (l'aldéhyde formique), est arrivé à obtenir synthétiquement les divers sucres, nous devons à la vérité historique, d'indiquer en quelques mots les divers essais faits avant lui pour arriver à résoudre cette importante question.

(b). - *Production des sucres par l'oxydation ménagée des alcools polyatomiques.* — On a essayé, tout d'abord, d'obtenir des sucres par l'oxydation des alcools polyatomiques ; c'est Carlet (1) qui, le premier, en oxydant la dulcite par l'acide azotique étendu, a obtenu un liquide réduisant la liqueur cupro-potassique et se colorant en jaune par les alcalis.

---

(1) C. R., t. LI, p. 137.

Gorup-Besanez (1) étudia un peu plus tard, d'une façon plus complète, les produits d'oxydation de la mannite, et utilisa comme agent d'oxydation la mousse de platine en présence de l'oxygène atmosphérique. Il obtint ainsi un sucre amorphe, fermentescible, le mannitose, qui se distinguait des sucres naturels par son inactivité optique.

Ce ne fut que 23 ans plus tard, que l'intéressante expérience de Gorup-Besanez fut reprise par Dafert (2) avec de meilleurs moyens d'action : il arriva à conclure que le mannitose est un mélange de sucre de fruits avec d'autres produits inconnus qu'il ne put isoler.

En 1887, Fischer étudia à nouveau les produits d'oxydation de la mannite, et par l'emploi de la phénylhydrazine constata qu'à côté du sucre de fruits, il se forme un sucre dont l'hydrazone est difficilement soluble dans l'eau, contrairement à ce qui se passe dans les autres sucres ; c'est le mannose (*d*). L'étude approfondie du mannose (*d*) montra à Fischer et Hirchberger que ce corps possède la même structure que le sucre de raisin et qu'il est la véritable aldéhyde de la mannite, tandis que le sucre de raisin appartient à une série stéréoisomérique (3).

Le mannose (*d*) ainsi produit artificiellement fut bientôt trouvé dans le règne végétal, d'abord par Tollens et Gans (4), qui l'obtinrent par l'hydrolyse du mucilage de salep, puis par Reiss (5), qui indiqua de le préparer en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus, la cellulose de certaines graines et surtout celle du *Phytelephas macrocarpa,* appelé vulgairement *ivoire végétal*. C'est pour rappeler son origine que Reiss désigna d'abord ce produit sous le nom de *séminose*.

La connaissance du mannose que l'on peut si facilement obtenir par

---

(1) Ann. Chem. u. Ph., t. 118, p. 2857.

(2) Berichte, t. XVII, p. 227 et Zeitschrift f. Rubenzücker indust. (1884).

(3) Berichte, t. XXII, p, 374.

(4) Ann. Ch. und. Ph., t. 249, p. 256.

(5) Berichte, t. XXII, p. 609 et p. 3218.

les méthodes qui viennent d'être indiquées, a eu une influence considérable sur la synthèse des sucres. Nous verrons, en effet, que le mannose fournit par oxydation, à l'eau bromée, un acide monobasique, l'acide mannonique et que cet acide dextrogyre, s'unissant à son isomère optique, l'acide arabinose carbonique, donne un acide racémique, l'acide mannonique (*i*) qui est le point de départ de tous les corps dérivés de la mannite.

(c). — *Formation de sucres par l'aldolisation de certaines aldéhydes (formique, glycérique) et par l'oxydation d'alcools d'atomicité peu élevée (glycérine, érythrite).* — Les sucres peuvent être obtenus, non seulement par l'oxydation des alcools hexatomiques, mais aussi par condensation de certaines aldéhydes simples, telles que l'aldéhyde formique ou l'aldéhyde glycérique et par l'oxydation d'alcools polyatomiques peu riches en carbone tels que l'érythrite ou la glycérine

En 1861 Boutlerow (1) fit connaître sous le nom de *méthylénitane* le composé $C^7H^{14}O^6$. Il obtint ce corps par addition d'eau de chaux à une solution chaude de dioxyméthylène et le décrivit comme un sirop d'un goût sucré, d'une faible couleur jaune présentant les réactions générales des sucres, mais optiquement inactif et ne paraissant pas fermenter par la levûre de bière.

Boutlerow fait remarquer que l'analyse du sirop lui a donné des résultats incertains, de telle sorte qu'il ne considère pas sa formule $C^7H^{14}O^6$ comme définitivement établie ; il ne se méprend pas cependant sur l'importance de sa découverte et conclut ainsi son court mémoire : « On peut dire que là est le premier exemple de synthèse totale d'un corps analogue aux sucres, au moyen des composés les plus simples de la chimie organique. »

En 1886, Grimaux publiait dans le *Bulletin de la Société chimique* (2) une note sur la préparation de l'aldéhyde glycérique en oxydant

(1) C. R., t. LIII, p. 145.
(2) Bull. Soc. ch., t. XLV, p. 481.

la glycérine par le noir de platine et sur son aptitude à fermenter sous l'influence de la levûre de bière. Il est vrai, comme le fait observer Fischer, que Van Deen avait déjà indiqué en 1863 (1) que la glycérine se transforme par oxydation, par l'acide nitrique ou l'électrolyse, en un produit réducteur et fermentescible qu'il regardait comme un sucre. Mais l'assertion de Van Deen sur la nature de ce produit fut combattue par Huppert (2), Von Kirchner et Meissner (3), Von Heynsius (4). Von Perls (5) et Von G. Wœrther (6).

Kirchner et Meissner indiquèrent même que la substance réductrice provenant de l'action de l'acide nitrique sur la glycérine ou de son électrolyse n'était pas susceptible de fermenter.

De telle sorte que le seul fait non contesté au sujet de l'opinion émise par Van Deen, était que, par l'oxydation de la glycérine, il se forme une substance réductrice.

En 1887, Fischer et Tafel (7), en traitant les produits d'oxydation de la glycérine par la phénylhydrazine et analysant l'osazone obtenue, montrèrent que le produit qui se forme et qu'ils désignent sous le nom de glycérose, a pour formule $C^3H^6O^3$. Mais ils n'ont pu définir nettement la *nature* aldéhydique ou acétonique de ce corps ; il résulterait même de leurs expériences que le glycérose est un mélange d'aldéhyde et d'acétone glycérique.

Si donc Fischer et Tafel ont préparé les premiers les dérivés hydraziniques du glycérose, on ne peut contester à Grimaux l'honneur d'avoir indiqué la préparation du glycérose impur, et d'avoir fait con-

(1) Jahrsberichte fur Ch., 1863, p. 501, et Chem. cent., 1863, p. 833.

(2) Aus. den Arch. f. Heilkunde, III, 289, in Chem. cent., 1863, p. 864.

(3) Aus. der Zeits. fur rat. (3) XVI, p. 289, in Chem. cent., 1863, p. 837.

(4) Aus. Neder Tyds, voor gen., t. VI, p. 641, Arch. f. holl. beitr., t. III, p. 240, in Chem. cent. 1863, p. 838.

(5) Aus. den Konigsberg med. Jahres III, p. 341, f. pr. chem., t. LXXXVIII, p. 148, Chem. cent., 1863, p. 868, et Bull. Soc. chim., t. V, p. 371.

(6) J. pr. ch., t. LXXXVIII, p. 151.

(7) Berichte, t. XX, p. 1088.

naître la propriété que possède ce corps de fermenter sous l'influence de la levûre de bière.

D'ailleurs, dans une note postérieure (1), Grimaux, continuant l'étude des produits d'oxydation de la glycérine, arrive aux conclusions suivantes, qui sont remarquables par leur netteté :

1° « La glycérine, oxydée, fournit l'aldéhyde glycérique, qui possède » la propriété de subir la fermentation alcoolique ; *c'est la première* » *fois que la synthèse a permis d'obtenir un sucre fermentescible présen-* » *tant, avec les réactifs usuels, les mêmes réactions que le glucose.*

2° « La définition des sucres fermentescibles doit être modifiée en ce » sens que ce ne sont pas forcément des hydrates de carbone en C^6 et » en C^{12}, puisque les propriétés de ceux-ci appartiennent également » à l'aldéhyde glycérique $C^3H^6O^3$. »

Grimaux a essayé, mais vainement, de transformer l'aldéhyde glycérique en glucose, en employant le procédé d'aldolisation de l'aldéhyde ordinaire par l'acide chlorhydrique.

Les travaux d'Oscar Low (2) ont fait faire un progrès considérable à la synthèse des sucres. Ce chimiste, par une heureuse modification des méthodes élégantes que la science doit à Hoffmann, a créé un procédé commode et d'un bon rendement pour la préparation de l'aldéhyde formique. Il a pu ainsi étudier sur une plus vaste échelle les produits de condensation de ce corps, et montrer que l'aldolisation de l'aldéhyde formique par l'eau de chaux a lieu déjà à la température ordinaire. Il a nommé *formose* le produit obtenu, lui a donné la formule $C^6H^{12}O^6$, a montré qu'il était distinct du méthylénitane et l'a considéré comme le premier terme des sucres artificiels.

Ces conclusions furent vivement attaquées, et avec juste raison, par Tollens. Low, en effet, avait dépassé dans ses conclusions la portée de ses observations, car rien ne l'autorisait à prendre $C^6H^{12}O^6$ comme formule de son produit, attendu que ses analyses le condui-

---

(1) C. R., t. CV, p. 1175.

(2) Journ. fur. prat. Chem., t. XXXVIII, p. 320.

saient à $C^{18}H^{22}Az^4O^3$ pour la formule de l'osazone et que l'analyse de son sirop ne pouvait être faite d'une façon certaine.

(d) *Synthèse du formose.* — Les contradictions qui viennent d'être indiquées dans le travail de Low amenèrent Fischer à reprendre ses expériences ainsi que celles de Boutlerow, en ayant recours à la phénylhydrazine (1) pour séparer les sucres qu'il voulait étudier.

Fischer s'est assuré tout d'abord que le formose et le méthylénitane sont l'un et l'autre un mélange de diverses combinaisons saccharoïdes, contenant comme produit principal un sucre qui a évidemment pour formule $C^6H^{12}O^6$ et fournit une osazone qui fond à 144° et répond à la formule $C^{18}H^{22}Az^4O^4$. Pour cette combinaison, qui ne présente avec le sucre de raisin que peu d'analogie, on peut conserver le nom très bien choisi de formose. A côté du composé précédent, Fischer observa un autre sucre bien plus intéressant, qui ne se forme qu'en petite quantité par condensation de l'aldéhyde formique, dont l'osazone présente par son point de fusion et sa solubilité une grande analogie avec la glucosazone et qu'il a identifié plus tard à l'α-acrosazone (2).

(e) *Synthèse des acroses α et β.* — L'α-acrose peut être obtenu en bien plus grande quantité en chauffant, comme l'a fait Low, une solution aqueuse étendue d'aldéhyde formique avec du plomb grenaillé et du sulfate de magnésie. Le produit qui se forme, et que Low appelait méthose, n'est autre que de l'α-acrose, comme Fischer l'a montré par l'étude de son osazone.

Comme, dans ces conditions, ce corps prend naissance en grande quantité, la liqueur où il s'est formé acquiert nettement la propriété de fermenter. Mais Fischer et Tafel ayant découvert les acroses (3), le produit qui vient d'être désigné sous le nom de α-acrose put être

(1) Berichte, t. XXI, p. 989.
(2) Berichte, t. XXII, p. 359.
(3) Berichte, t. XX, p. 1093-2566.

obtenu plus commodément, soit par le bromure d'acroléine et l'hydrate de baryte, soit par oxydation de la glycérine à l'aide du brome et de la soude.

Quand on traite le bromure d'acroléine à froid par de la soude ou mieux par de l'eau de baryte froide, on obtient un liquide sucré ; la réaction qui donne naissance à un sucre peut être exprimée par l'équation suivante :

$$2C^3H^4OBr^2 + 2Ba < {OH \atop OH} = 2BaBr^2 + C^6H^{12}O^6$$

La séparation de ce sucre ne peut être obtenue que par sa transformation en osazone. En opérant ainsi, Fischer constata que deux nouveaux sucres avaient pris naissance, et il les désigna sous le nom d'α-acrose et de β-acrose.

L'α-acrose, qui se forme en plus grande quantité, fut seul étudié ; quant au β-acrose, sa constitution n'est pas encore connue d'une façon certaine.

La préparation des acroses par oxydation de la glycérine est incomparablement plus commode. Il suffit de sursaturer légèrement avec de la soude la solution de glycérose, préparée par l'action du brome et de la soude sur la glycérine, et de laisser deux jours à 0°, pour changer tout le glycérose en sucre. Cette transformation est exprimée par la formule empirique suivante :

$$2C^3H^6O^3 = C^6H^{12}O^6$$

Plusieurs combinaisons saccharoïdes prennent naissance dans cette opération ; mais on n'a isolé jusqu'ici que les deux acroses sous forme d'acrosazones.

L'α-acrose prend vraisemblablement naissance par l'union d'une molécule glycérique à une molécule de dioxyacétone par une réaction analogue à celle qui donne naissance à l'aldol :

$$CH^2OH - CHOH - C {H \atop O} + CH^2OH - CO - CH^2OH =$$

$$CH^2OH - CHOH - C {H \atop OH} - CHOH - CO - \overline{CH^2OH}$$

(f) *L'α-acrose est identique au fructose racémique.* — Fischer a montré que l'α-acrose n'était autre chose que du fructose racémique ; son osazone est en effet identique à la glucosazone, et ne se distingue de cette dernière que par son inactivité optique.

L'α-acrose est donc la forme inactive du sucre de fruits ; pour démontrer ce fait d'une façon indiscutable, il faut, par l'intermédiaire de son osone, passer de l'osazone au sucre de fruits. Dans ces conditions, l'α-acrose donne un liquide sirupeux, de saveur sucrée, lequel, oxydé par le brome, fournit de l'acide lévulique ; en le traitant par l'amalgame de sodium, le liquide fournit un alcool hexatomique, l'α-acrite (1). Le corps ainsi obtenu offrait une ressemblance si frappante avec la mannite, que Fischer n'hésita pas à le considérer comme de la mannite racémique.

Fischer était donc arrivé à découvrir la voie de la synthèse des sucres ; mais il fut obligé d'avoir recours à une autre méthode pour continuer cette synthèse, à cause de la quantité d'α-acrite qu'il devait employer et du faible rendement en ce produit que donnait la glycérine, car un kilog. de glycérine ne fournissait que 0,2 d'acrite.

(g) *Formation de l'α-acrite ou mannite* (i) *à l'aide des lactones mannonique* (d) *et arabinose carbonique.* — Fischer arriva à préparer la mannite (*i*), dont il démontra l'identité avec l'α-acrite, en unissant la lactone mannonique (*d*), qui est dextrogyre à la lactone arabinose carbonique, qui ressemble, à s'y méprendre, à la lactone mannonique (*d*), mais dévie en sens inverse le plan de la lumière polarisée.

Et, d'abord, quelle est l'origine de ces lactones ?

La lactone mannonique (*d*) a été obtenue à l'état de pureté, à l'aide du mannose (*d*) qui se forme dans l'oxydation de la mannite par l'acide nitrique, ou que l'on produit plus abondamment, soit par l'hydrolyse du mucilage de salep (2), soit en faisant bouillir avec de l'acide sulfu-

---

(1) Berichte, t. XXII, p. 97.

(2) Ann. Chem. Ph., t. 249, p. 256.

rique étendu, comme l'a indiqué Reiss, la cellulose de certaines graines, et, en particulier, celle du fruit du *Phytelephas macrocarpa*, appelée vulgairement ivoire végétal (1).

Le mannose (*d*) est transformé en acide mannonique par l'eau de brome.

Cet acide, traité à froid par la phénylhydrazine, donne un hydrazide bien cristallisé et facile à purifier (2). L'acide mannonique est régénéré de ce phénylhydrazide par traitement à l'eau de baryte; l'évaporation de sa solution aqueuse le transforme en lactone (*d*) bien cristallisée et répondant à la formule $C^6H^{10}O^6$. Cette lactone, soumise à l'action de l'amalgame de sodium, en solution sulfurique froide, donne d'abord le mannose (*d*), puis la mannite (*d*).

Quant à la lactone arabinose carbonique, elle a été obtenue très facilement par Kiliani, à l'aide de l'acide arabinose carbonique, résultant de l'action de l'acide cyanhydrique sur l'arabinose. Cette lactone, traitée par l'amalgame de sodium, en solution sulfurique froide, donne d'abord le mannose (*l*), puis la mannite (*l*).

Par l'union de ces deux lactones, mannonique (*d*) et arabinose carbonique, Fischer obtint une substance inactive, laquelle, traitée par l'amalgame de sodium, en solution sulfurique froide, lui donna d'abord le mannose (*i*) et par une réduction plus avancée, la mannite (*i*).

Cette mannite (*i*) est identique à l'α-acrite de synthèse. On a constaté également que l'α-acrose de synthèse est identique à la variété inactive du sucre de fruits ou fructose (*i*).

(h) *Obtention des sucres lévogyres et dextrogyres à l'aide des sucres racémiques.* — Pour terminer l'exposé de la synthèse des sucres naturels, il nous reste maintenant à montrer comment, avec les sucres inactifs, on a obtenu les sucres lévogyres et les sucres dextrogyres.

On connaît par les travaux fondamentaux de Pasteur, deux méthodes

---

(1) D. C. G., t. XXII, p. 609.

(2) Berichte, t. XXII, p. 2728 et 3219.

principales pour transformer les substances inactives en leurs variétés optiquement actives : la fermentation partielle par les champignons ou la scission par cristallisation des sels.

La première méthode peut seule être appliquée aux sucres, mais au lieu des moisissures et des schizomycètes utilisés par Pasteur et d'autres chimistes, il faut employer les levûres.

Une solution d'α-acrose synthétique, régénérée de l'osazone, donne rapidement par la levûre de bière une fermentation tumultueuse qui prend fin en un ou deux jours ; la liqueur, d'abord inactive, tourne alors fortement vers la droite et donne par la phénylhydrazine un glucosone droit ; c'est qu'elle contient le fructose droit dérivé de la mannite (*l*), qui n'est pas attaqué par la levûre.

Nous croyons devoir rappeler en quelques mots comment le fructose droit, qui résiste dans l'expérience précédente à l'action de la levûre, dérive de la mannite (*l*).

Nous avons déjà vu, au sujet de l'action de la phénylhydrazine sur les aldoses ou les cétoses, que lorsque l'on transforme le glucose ordinaire ou glucose dextrogyre en glucozone et que l'on régénère le sucre correspondant à l'osazone, on obtient du fructose ordinaire ou fructose lévogyre, quelle que soit la méthode employée pour régénérer le sucre de son osazone.

Donc, le sucre dextrogyre donne, en passant par l'osazone, le fructose lévogyre ; de même, le glucose lévogyre donne, en passant par l'osazone, le fructose dextrogyre.

Le mannose dextrogyre dérivant de la mannite (*d*) et ayant fourni l'acide mannonique (*d*) et la lactone (*d*) donnera, en passant par l'osazone, le fructose (*l*) qui, dérivant de la mannite (*d*), fermentera.

L'acide arabinose carbonique, qui est lévogyre, fournira une lactone lévogyre, et en passant par l'osazone se transformera en fructose dextrogyre qui, dérivant de la mannite (*l*), ne fermentera pas.

Les deux lactones précédentes, mêlées, donneront, en passant par l'osazone, un fructose inactif, qui, traité par la levûre, donnera évidem-

ment un liquide dextrogyre, le fructose lévogyre, qui dérivait de la mannite (*d*), ayant été détruit par la levûre.

Vis-à-vis du mannose (*i*) obtenu en mêlant les deux lactones mannonique et arabinose carbonique et traitant par l'hydrogène naissant sans passer par l'osazone, l'action de la levûre de bière est tout à fait la même. Le mannose (*l*) dérivant de la mannite (*l*) n'est pas attaqué par la levûre, tandis que le mannose (*d*) est détruit ; de telle sorte que, dans les deux cas, la levûre a détruit les dérivés de la mannite (*d*) et respecté les dérivés de la mannite (*l*) : c'est-à-dire que la levûre vit toujours aux dépens de la substance à laquelle elle est habituée, bien que les caractères optiques des sucres non détruits dans les deux cas précédents, semblent en opposition avec cette conclusion.

La méthode précédente conduit seulement aux sucres moins intéressants dérivés de la mannite gauche ; pour obtenir synthétiquement les produits naturels de la série (*d*), il est nécessaire d'avoirs recours à la méthode chimique, qui conduit au but par les réactions suivantes (1) :

La mannite (*i*) peut d'abord être transformée en mannose (*i*) par oxydation ménagée à l'acide nitrique, puis par l'eau bromée en acide mannonique (*i*) ; les sels de strychnine ou de morphine de ce dernier, permettent de le dédoubler en acide mannonique (*d*) et acide arabinose carbonique ou acide mannonique (*l*), le sel gauche étant moins soluble, et ces derniers donnent par réduction les sucres et alcools correspondants, car ces acides, en solution alcaline, sont réduits par l'hydrogène naissant.

Ainsi, se trouve réalisée la synthèse de tous les corps de la série de la mannite, en en exceptant cependant le sucre de raisin et ses dérivés.

(i) *Synthèse du sucre de raisin.* — Avant d'aborder la synthèse du sucre de raisin, nous ferons d'abord observer que l'ancienne opinion, d'après laquelle le sucre de raisin était regardé comme l'aldéhyde de

---

(1) D. Ch. G., t. XXIII, p. 389.

la mannite, doit être abandonnée; ceci résulte d'abord de la découverte du mannose (*d*), qui n'est pas identique avec le sucre de raisin, mais est son stéréoisomère. Cette opinion se trouve d'ailleurs confirmée par l'étude du produit obtenu par réduction du sucre de raisin, à l'aide de l'amalgame de sodium. Il est vrai que, si on opère cette réduction comme on le fait d'habitude, il se forme des traces de mannite et l'opération dure des semaines; mais, si l'on a soin d'empêcher l'action nuisible de l'alcali mis en liberté, en saturant fréquemment par l'acide sulfurique, et si on favorise l'action de l'amalgame par une agitation continuelle, l'opération marche rapidement et on obtient, non de la mannite, mais un sirop assez soluble dans l'alcool et contenant l'alcool hexatomique stéréoisomère de la mannite.

Le mannose et le sucre de raisin donnant le même glucosone (1), $CH^2OH - (CHOH)^3 - CO - C \lessdot {H \atop O}$ comme on devait s'y attendre, le passage d'un des produits à l'autre est possible; seulement comme ces sucres sont assez altérables, l'expérience réussit mieux avec les acides correspondants que l'on chauffe avec de la quinoléine (2).

(j) *Synthèse des glucoses dextrogyre, lévogyre, racémique.* — Le mannose est changé par l'eau bromée en acide mannonique que l'on purifie comme il a été dit plus haut et que l'on chauffe à 140° avec de la quinoléine (Fischer a pris la quinoléine parce qu'elle ne peut former des composés amidés, et qu'en outre, elle se sépare facilement du mélange après la réaction); dans ces conditions, l'acide mannonique se transforme pour une large part en acide gluconique que l'on sépare de l'acide mannonique par la brucine, le gluconate de brucine étant insoluble dans l'alcool, et comme l'acide gluconique ou sa lactone sont réduits en sucre de raisin par l'hydrogène naissant, on peut dire que la synthèse de ce dernier est faite.

---

(1) Berichte, t. XXII, p. 374.
(2) Berichte, t. XXIII, p. 799.

Il est à remarquer que, si l'on fait l'expérience inverse et que l'on chauffe l'acide gluconique à 140° avec de la quinoléine, cet acide se transforme partiellement en acide mannonique. Ces expériences rappellent la transformation bien connue, opérée par Jungfleisch (1) en chauffant à 165° pendant deux jours, de l'acide tartrique droit additionné d'un peu d'eau et le transformant ainsi en acide tartrique inactif et acide racémique.

Il faut ajouter, cependant, que les corps préparés par Fischer sont différents de ceux qui ont servi à les obtenir et dévient dans le même sens, mais d'une manière inégale, le plan de la lumière polarisée. C'est ainsi qu'avec l'acide mannonique (*d*) Fischer obtint l'acide gluconique (*d*), qui, bien qu'ayant un pouvoir rotatoire de même sens, n'est pas identique à l'acide mannonique.

Nous sommes partis, pour faire la synthèse du sucre de raisin, du mannose (*d*) qui nous a donné l'acide mannonique (*d*), lequel, après transformation en acide gluconique, a conduit au glucose (*d*). Mais nous aurions pu faire la même opération avec l'acide mannonique (*l*) et nous aurions obtenu en chauffant avec la quinoléine de l'acide gluconique (*l*) ; seulement, il ne se forme, par cette méthode, que des quantités tellement faibles d'acide gluconique, qu'il n'a été possible de le caractériser que parce qu'il avait été déjà obtenu en grande quantité par une autre méthode.

En effet, l'acide gluconique (*l*) se forme en abondance, en même temps que son stéréoisomère, l'acide arabinose carbonique, quand on prépare ce dernier en traitant l'arabinose par l'acide cyanhydrique, comme l'a indiqué Kiliani.

Comme il fallait s'y attendre, l'acide gluconique (*l*) ressemble d'une façon frappante à l'acide gluconique (*d*) et les deux acides s'unissent en solution aqueuse pour donner naissance à un troisième acide inactif, donnant des sels d'une autre nature et d'autres dérivés inactifs.

---

(1) E. Jungfleisch. — Bull. Soc. ch., t. XIX, p. 198.

Avec les acides gluconiques (*l*) et (*i*), on obtient par réduction les sucres de raisin (*l*) et (*i*) et par oxydation, les acides saccharique (*l*) et (*i*). Abstraction faite des produits azotés on ne connaît pas moins de 26 corps de la série de la mannite se partageant en groupes du fructose, du mannose et du glucose. Tous les corps de la série de la mannite se rattachent les uns aux autres par des transformations mutuelles; tous ont été obtenus par synthèse directe.

Le tableau ci-contre montre comment tous ces corps ont été obtenus par Fischer à l'aide de l'α-acrose.

Dans toutes les monographies ou classifications de Fischer, les lettres (*l*), (*d*), (*i*), placées à côté du nom des corps, indiquent qu'ils dérivent des mannites dextrogyres, lévogyres ou inactives, sans tenir aucun compte du pouvoir rotatoire respectif des corps ainsi dérivés.

De telle sorte que, par exemple, le fructose désigné par la lettre (*d*) peut être lévogyre.

Nous avons cru, pour éviter toute confusion, devoir rendre aux lettres (*l*) (*d*) et (*i*) leur signification habituelle, et, pour nous, les substances auxquelles ces lettres serviront d'indice seront, suivant l'indication, lévogyres, dextrogyres ou inactives. Cette modification introduite au tableau de Fischer, nous paraît légitimée par ce fait que, si au début des travaux de Fischer, il était important de suivre une mannite donnée dans toutes ses transformations, il n'en est plus de même aujourd'hui, où l'on peut, en partant d'une mannite quelconque, obtenir toutes les autres et par suite préparer tous les dérivés qui leur correspondent.

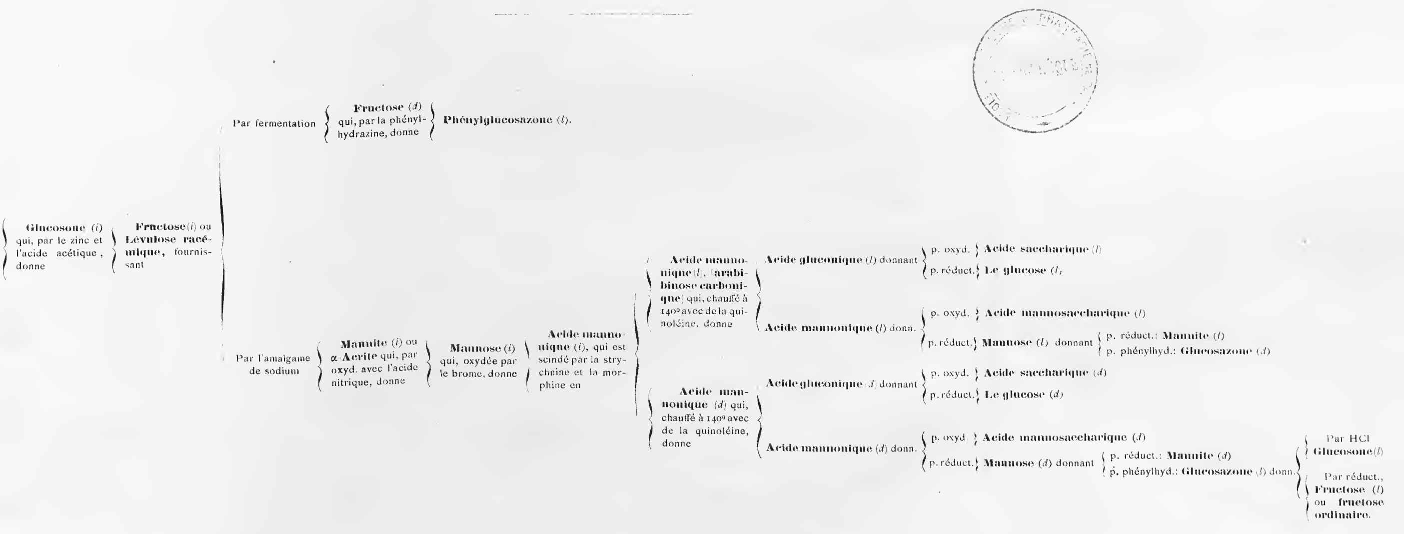
Supposons, en effet, que l'on parte de la mannite (*d*), on aura par oxydation le mannose (*d*) qui, par l'intermédiaire de son osazone, donnera le sucre de fruit ordinaire ou fructose lévogyre et ce dernier, traité par l'amalgame de sodium. donnera la mannite (*l*).

On obtiendra de la même façon la mannite (*d*) en partant de la mannite (*l*).

Quant à la mannite (*i*), il suffira, pour l'obtenir, de mêler les deux

Tableau synoptique de la synthèse des sucres (*Tableau de Fischer modifié*)

Acrose (obtenue par le bromure d'acroléine, le glycérose et l'aldéhyde formique), chauffée avec l'acétate de phénylhydrazine, donne



acides monobasiques ou les deux lactones correspondant aux deux mannites (*l*) et (*d*) et de traiter par l'hydrogène naissant.

Fischer a donc pu, soit en partant de la combinaison carbonée la plus simple (aldéhyde formique), soit en partant d'une mannite quelconque, obtenir un grand nombre de sucres artificiels ou naturels et parmi ces derniers les deux les plus importants, le fructose et le glucose.

(k) *Synthèse de sucres renfermant plus de six atomes de carbone (heptoses, octoses, nonoses, etc.)* — Mais la synthèse nous conduit encore plus loin, et nous permet, étant donné un sucre quelconque, d'obtenir des produits du même ordre, mais plus riches en carbone.

Chacun des produits antérieurement désignés en « ose » peut en effet, par addition de CAzH, être changé en acide renfermant un atome de carbone en plus et dont la lactone sera réduite en sucre correspondant, par l'amalgame de sodium ; comme l'opération précédente pourra être renouvelée avec le sucre obtenu, on ne voit pas théoriquement de limite à la production des sucres dérivés d'un sucre donné.

Et, de fait, Passmore et Fischer ont obtenu en partant du mannose (*d*) tous les sucres jusqu'à $C^9H^{18}O^9$.

NOMENCLATURE DES SUCRES

L'ancienne nomenclature était insuffisante pour désigner tous les sucres dont il vient d'être question, et dont le nombre s'accroît encore si l'on considère que l'on peut concevoir l'existence de composés de cet ordre renfermant des radicaux méthylés, éthylés, etc... substitués à l'hydrogène des corps déjà connus, et que même certains de ces corps, tels que le rhamnose, ont déjà été isolés.

Fischer a proposé la nomenclature suivante qui jusqu'à présent, satisfait à tous les besoins.

Les sucres sont désignés sous les noms de triose, tétrose, pentose,

hexose, heptose, octose, nonose, etc... suivant le nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment, ou mieux, suivant le nombre de leurs atomes d'oxygène, et leurs dérivés synthétiques isomères, ayant une constitution particulière, sont distingués par des préfixes qui indiquent leur origine. De plus, quand le sucre renferme un radical hydrocarboné, on fait précéder le nom du sucre de celui du radical en question : ainsi le rhamnose sera désigné sous le nom de méthylpentose.

La nomenclature précédente semble en désaccord avec celle de Scheibler, qui avait proposé de désigner sous les noms de biose, triose, etc... les sucres résultant de la condensation par perte d'eau de deux, trois, etc... molécules de glucose de même nature ou de nature différente. Ainsi, le saccharose était pour lui une biose, etc. ; mais il suffit pour ces derniers corps d'employer les noms d'hexobiose, hexotriose, etc., pour que les deux nomenclatures puissent facilement se combiner, et qu'il n'y ait plus de confusion possible.

Nous emploierons, comme nous l'avons déjà dit, les noms d'aldose et de cétose pour distinguer les sucres aldéhydiques des sucres acétoniques.

Fischer fait observer, avec juste raison, que les termes de lévulose et de dextrose, employés jusqu'ici pour désigner le sucre de fruits et le sucre de raisin, doivent être définitivement abandonnés, puisque l'on a trouvé un isomère dextrogyre, un isomère lévogyre et un isomère inactif pour chacun d'eux ; il propose, dès lors, d'avoir recours au vieux nom de glucose pour le dextrose, et au nom de fructose pour le lévulose, ces deux termes ayant l'avantage de ne pas prêter à l'équivoque.

Nous venons d'indiquer comment a pu être réalisée la synthèse des sucres réducteurs.

Les remarquables travaux de Fischer et de ses élèves nous permettent de dire que les sucres, pour lesquels on n'avait naguère que des connaissances peu étendues, et le plus souvent sans lien entre elles, seront bientôt les corps les mieux connus de la chimie.

Nous allons, dans les chapitres suivants, nous occuper de l'étude particulière des aldoses et des cétoses. Nous n'avons pas l'intention de faire l'histoire individuelle complète de chacune de ces substances ; nous voulons simplement indiquer leur mode d'obtention, leurs propriétés essentielles et leur formule de constitution lorsqu'elle sera suffisamment connue.

CHAPITRE III

ALDOSES

I. ALDOSE NE FAISANT PAS PARTIE DE LA CLASSE DES CORPS DÉSIGNÉS SOUS LE NOM DE SUCRES

Aldol : CH^3-CH.OH-CH^2-CHO.— Ce corps se forme par la condensation de deux molécules d'aldéhyde ordinaire, sans perte de matière mais avec changement de structure et de fonction. Lors de cette union, en effet, l'oxygène aldéhydique de l'une des deux molécules forme de l'oxhydryle avec un atome d'hydrogène que lui abandonne le groupe méthylique de l'autre molécule. De cette condensation naît ainsi un corps à fonctions mixtes, alcool secondaire et aldéhyde, qui n'est autre que l'aldéhyde correspondant à l'acide β-oxybutyrique. CH^3 - CH.OH - CH^2 - CO^2H. L'aldol, en effet, donne le sel d'argent de cet acide, lorsqu'on le fait digérer au bain-marie avec l'oxyde d'argent.

Ce corps a été obtenu par Wurtz (1) par l'action à froid, de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde ordinaire. Il est plus avantageux d'opérer avec de la paraldéhyde, qui, ne s'échauffant que faiblement au contact de l'acide chlorhydrique, permet d'opérer rapidement le mélange.

Dans cette réaction il se forme d'abord du chlorhydrate d'aldéhyde. $CH^3.CHO + HCl = CH^3.CH<^{OH}_{Cl}$ lequel chlorhydrate réagit sur une seconde molécule d'aldéhyde pour donner de l'aldol et de l'acide chlorhydrique :

$$CH^3.CH <^{OH}_{Cl} + CH^3.CHO = CH^3.CHOH.CH^2.CHO + HCl$$

L'aldol est un liquide incolore, épais, bouillant vers 100° sous une

(1) C. R., t. LXXIV, p. 1361 ; t. LXXVI, p. 1165.

pression de 1^{cm} de mercure. Récemment distillé, il est fluide, même à une basse température. Quand on l'abandonne à lui-même, il s'échauffe spontanément et subit une contraction notable ; après un temps plus ou moins long, il se transforme en un corps solide, cristallisé, fusible à 90°. Ce produit de polymérisation, que l'on désigne sous le nom de *paraldol* et qui a été également décrit par Wurtz (1), distille dans le vide entre 90° et 100° et se convertit en aldol.

Chauffé au-dessus de 120°, l'aldol perd de l'eau et se transforme en aldéhyde crotonique :

$$CH^3.CHOH.CH^2.CHO = H^2O + CH^3 - CH = CH - CHO$$

Il se forme en même temps des produits de déshydratation oléagineux, dont le point d'ébullition varie de 150 à 300°.

L'hydrogène naissant convertit l'aldol en butylglycol.

Les oxydants modérés le transforment en acide β-oxybutyrique.

L'aldol réduit énergiquement les solutions alcalines de cuivre et l'azotate d'argent ammoniacal.

En solution éthérée, ce corps s'unit à froid à l'ammoniaque et donne l'aldol ammoniaque :

$$CH^3 - CHOH - CH^2 - CH < \begin{matrix} OH \\ AzH^2 \end{matrix}$$

lequel, soumis à la distillation sèche, se décompose avec formation d'eau et de bases à chaîne fermée appartenant à la série de la pyridine, dont la plus volatile et la plus importante est identique à l'aldéhydine $C^8H^{11}Az$. Il se forme en même temps des bases oxygénées analogues aux oxaldines.

Dialdane. — Dans la préparation de l'aldol, Wurtz (2) a constaté la formation d'un produit de condensation avec élimination d'eau et en quantité d'autant plus grande que le contact avec l'acide chlorhydrique a été plus prolongé. Ce corps, désigné sous le nom de *dialdane*, représente deux molécules d'aldol, moins une molécule d'eau.

$$2C^4H^8O^2 = C^8H^{14}O^3 + H^2O$$

(1) C. R., t. LXXXIII, p. 255.
(2) C. R., t. LXXXIII, p. 1259.

Pour expliquer sa formation, Wurtz admet que l'oxygène du groupe aldéhydique CHO d'une molécule d'aldol, forme de l'oxhydryle avec un atome d'hydrogène que lui abandonne le groupe méthylique CH^3 d'une seconde molécule d'aldol, donnant ainsi une molécule de dialdol.

$$\begin{array}{l} CH^2 - CHOH - CH^2 - CHO \\ | \\ CHOH - CH^2 - CHOH - CH^3 \end{array}$$

lequel dialdol perd une molécule d'eau et se transforme en dialdane.

$$\begin{array}{l} CH - CHOH - CH^2 - CHO \\ \| \\ CH - CH^2 - CHOH - CH^3 \end{array}$$

Le dialdane purifié se présente sous forme d'une poudre blanche, cristalline. Ce corps fond à 139°, il distille sans altération à 137° sous une pression de 2^{cm} de mercure.

Chloral-aldol. — $C^6H^9Cl^3O^3$. — Corps huileux, obtenu par W. Kœnigs (1) en chauffant en tube scellé, à 100°, un mélange de paraldéhyde, de chloral et d'acide acétique.

Butylchloral-aldol. — Kœnigs a obtenu ce composé en chauffant, en tube scellé, à 150°, un mélange de paraldéhyde et de butylchloral (2). La formation de ce corps, d'après l'auteur, est due à la condensation du chloral avec l'aldol ; elle est représentée par l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ COH \end{array} + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COH \end{array} = \underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CHOH \end{array} - \begin{array}{l} \\ \\ CH^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH \\ | \\ COH \end{array}}_{\text{Butychloral-aldol}}$$

Le butychloral-aldol est huileux et incristallisable.

(1) D. C. G., t. XXV, p. 799.
(2) D. C. G., t. XXV, p. 792.

Benzoïne-p-dialdéhyde. — (Benzoïne-di-p-méthal):

$$CHO\text{-}C^6H^4\text{-}CH.OH\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}CHO.$$
$$(^1) \quad (^4) \quad (^4) \quad (^1)$$

Grimaux (1), le premier, a obtenu ce corps en traitant l'aldéhyde téréphtalique par le cyanure de potassium.

Ce corps dérive de la condensation de deux molécules d'aldéhyde téréphtalique sans perte de substance, mais avec transformation de deux fonctions aldéhyde en une fonction alcool secondaire et une fonction acétone. Une seule des fonctions aldéhyde de chacune des deux molécules d'aldéhyde téréphtalique entre en réaction pour donner naissance à la liaison benzoïnique.

$$CHO.C^6H^4.CHO + CHO.C^6H^4.CHO = CHO.C^6H^4.CHOH.CO.C^6H^4.CHO$$

Ce corps est une poudre amorphe, fusible à 170-174°. Il réduit à froid l'azotate d'argent ammoniacal et se combine avec la phénylhydrazine.

II. ALDOSES FAISANT PARTIE DE LA CLASSE DES CORPS DÉSIGNÉS SOUS LE NOM DE SUCRES

Parmi les corps dont nous allons nous occuper, plusieurs, bien qu'isolés et étudiés comme espèces distinctes, pourront être identifiés plus tard à des corps déjà connus; c'est ainsi que le *phlorose* extrait par Hesse de la *phloridzine* et le *crocose*, ou sucre de safran, ont donné à Fischer des combinaisons hydraziniques identiques à la phénylglucosazone, et ont, par suite, été considérés comme du dextrose impur.

Le *cérébrose*, que Thudichum (2) a obtenu en dédoublant la phrénosine et la kérasine par l'acide sulfurique étendu, a été identifié, par Brown et Morris (3), à la galactose du sucre de lait; ces deux pro-

(1) C. R., t. LXXXIII, p. 826.
(2) J. Prakt. Ch. (2e série), t. XXV, p. 22.
(3) Chem. Soc., t. LVII, p. 57.

duits ont, en effet, même poids moléculaire, et donnent par la phénylhydrazine des osazones fondant à la même température.

Bioses

La moins riche en carbone des aldoses connues est l'aldéhyde glycolique. D'après Church (1), elle prendrait naissance quand on réduit l'acide oxalique par le zinc et l'eau. Ce corps se forme également lorsqu'on décompose de l'éther dichloré par l'eau à 115°, et lorsqu'on fait agir de l'acide sulfurique concentré sur le β-hydroxychloréther $CH^2.OH\text{-}CHCl.OC^2H^5$ ou le glycolylacétal $CH^2OH\text{-}HC{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$. C'est un liquide sirupeux, à odeur piquante, se transformant lentement à l'air en acide glycolique, non volatil, sans décomposition, soluble dans l'eau et dans l'éther.

Trioses

Aldéhyde glycérique ou mieux *glycérose*. — Nous avons étudié ce corps au sujet de la synthèse des sucres, et nous avons montré que Fischer et Tafel, après avoir prouvé, en s'appuyant sur l'analyse de l'osazone, que le glycérose avait réellement pour formule $C^3H^6O^3$, n'avaient pu se prononcer sur sa nature aldéhydique ou acétonique, attendu que l'aldéhyde glycérique et la dioxyacétone donnent la même osazone.

Les expériences suivantes ont même conduit Fischer et Tafel à conclure que le glycérose était un mélange d'aldéhyde glycérique et de dioxyacétone.

Le glycérose, en effet, se transforme, par l'action d'un alcali étendu, en sucre donnant en même temps, à côté d'autres produits, de l'α-acrose dont la formation ne peut s'expliquer que par l'intervention de l'aldéhyde glycérique (2).

---

(1) Ann. Chem. Pharm., t. CLXIV, p. 197, et D. C. G., t. IV, p. 623.
(2) Ber. D. C. G., t. XX, p. 3385.

En outre, le glycérose se combine à l'acide cyanhydrique et donne une cyanhydrine qui, par hydratation, se transforme en acide trioxy-isobutyrique, qui ne peut provenir que de la dioxyacetone (1).

En résumé, l'aldéhyde glycérique pure n'a pas été encore isolée.

Tétroses

Erythrose. — Fischer et Tafel (2), en oxydant l'érythrite par l'acide nitrique et opérant sur ce corps comme sur la mannite, ont obtenu un produit qui contenait vraisemblablement un mélange d'aldose et de cétose. Ils n'ont pu, pas plus qu'avec la glycérine, séparer l'aldose de la cétose, mais ils ont préparé une osazone, la phénylérythrosazone, substance jaune rouge, fondant à 166-168°, et réduisant la liqueur de Fehling.

Pentoses

Arabinose $CH^2OH - (CHOH)^3 - C^H_O$. — L'arabinose est le pentose le mieux connu. Jusqu'en 1887, on attribuait à l'arabinose la formule $C^6H^{12}O^6$; à cette époque, Kiliani (3) montra que ce corps, qui ne renferme que cinq atomes de carbone, est l'aldéhyde primaire du pentoxypentane normal $CH^2OH - (CHOH)^3 - C^O_H$.

Pour établir la formule de l'arabinose, Kiliani fit voir que, par une oxydation à l'acide nitrique moyennement étendu, ce corps se transforme en un acide monobasique (4), l'acide arabonique, qui est lévogyre, et dont les sels ont pour formule $C^5H^9O^6M$.

Une oxydation plus profonde fournit l'acide trioxyglutarique, qui comme le précédent contient cinq atomes de carbone et est à chaîne linéaire.

---

(1) Ber. D. C. G., t. XXII, p. 106.
(2) Ber. D. C. G., t. XX, p. 1088.
(3) D. C. G., t. XX, p. 339.
(4) D. C. G., t. XXI, p. 3006.

L'hydrogène naissant transforme l'arabinose en alcool inactif, l'arabite (1) $C^5H^{12}O^5$.

Par l'action de l'acide cyanhydrique, Kiliani a transformé l'arabinose en acide arabinose carbonique qu'il a reconnu être, non pas un acide hexaoxyheptylique $C^7H^{14}O^8$, comme on l'admettait jusque-là, mais bien l'acide pentoxycaproïque $C^6H^{12}O^7$. La lactone de l'acide arabinose carbonique, maintenue à l'ébullition pendant deux heures avec de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore rouge, donne de la caprolactone normale $C^6H^{10}O^2$ bouillant à 220°5 ; ce qui montre que l'arabinose est à chaîne ouverte.

L'acide arabinose carbonique a donc la même constitution que les acides gluconique et galactonique $CH^2OH - (CHOH)^4 - C{}^{O}_{OH}$ et l'on sait qu'à ces acides monobasiques correspondent trois acides bibasiques : l'acide saccharique, l'acide mucique et l'acide isosaccharique. Comme l'on connaissait l'acide gluconique correspondant à l'acide saccharique et l'acide galactonique correspondant à l'acide mucique, on était tenté de croire que l'acide arabinose carbonique correspondait à l'acide isosaccharique. Kiliani a fait voir qu'en réalité l'oxydation de l'acide arabinose carbonique donnait naissance à un nouvel acide bibasique qu'il a appelé *acide métasaccharique*.

Les faits précédents montrent que l'arabinose a pour formule $C^5H^{10}O^5$ et doit être considéré comme l'aldéhyde primaire du pentoxypentane normal.

L'arabinose s'oxyde d'ailleurs à la façon des aldoses, par l'action du brome, et donne l'acide arabonique.

Préparation et propriétés. — L'arabinose s'obtient, comme l'a indiqué Bauer (2), en chauffant à 100° au bain-marie une partie de gomme de cerisier avec 8 parties d'acide sulfurique à 2 °/₀. Après neutralisa-

(1) D. C. G., t. XX, p. 1233 et 2655.
(2) B. S. C., t. XLIV, p. 331, et t. XLVI, p. 682.

tion par l'hydrate de baryte, on réduit à un petit volume par évaporation et on épuise le résidu par de l'alcool à 96° ; le liquide est évaporé à consistance de sirop et le résidu de l'évaporation est épuisé de nouveau par l'alcool. Le liquide alcoolique évaporé donne des cristaux blancs d'arabinose.

L'arabinose est fortement dextrogyre ; son pouvoir rotatoire $\alpha_D = 105°,1$ (1). L'arabinose donne une coloration rouge cerise quand on le chauffe avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique ; le liquide rouge cerise obtenu, examiné au spectroscope, donne une bande située assez exactement à égale distance des deux raies D et E du spectre (2).

L'arabinose se colore en bleu violacé quand on le chauffe avec une solution d'orcine dans l'acide chlorhydrique fumant.

En déterminant le poids moléculaire de l'arabinose par la méthode cryoscopique de Raoult, Tollens, Mayer et Wheeler ont trouvé 155,1.

Arabinobiose. — O'Sullivan (3) a obtenu ce corps en chauffant de la gomme d'Yedda avec de l'acide sulfurique étendu, pendant un quart d'heure seulement ; si l'on chauffe plus longtemps, on obtient de l'arabinose ordinaire. L'essai cryoscopique de ce corps montre que c'est une pentose double ayant la formule $C^{10}H^{18}O^9$; sa transformation en arabinose par hydratation indique qu'il résulte de l'union de deux molécules d'arabinose par perte d'une molécule d'eau.

C'est un corps amorphe, d'apparence vitreuse, très fortement dextrogyre.

Xylose. — Le xylose ou sucre de bois est une pentose isomère de l'arabinose. Le xylose oxydé à l'eau bromée donne, en effet, comme l'arabinose, un acide monobasique, l'acide xylonique isomère de l'acide arabonique et donnant des sels qui répondent à la formule : $C^5O^6H^9M$.

---

(1) D. C. G., t. XIX, p. 3029.

(2) Annalen der Chem., t. CCLIV, p. 314, et t. CCLX, p. 304, et Bull. Soc. Ch. (3), t. VI, p. 161.

(3) J. C. Society. 1890, p. 59.

L'acide xylonique n'a pas été obtenu cristallisé ; il est lévogyre au moment où il vient d'être mis en liberté, mais peu à peu son pouvoir rotatoire diminue, change de sens et fait place à un pouvoir rotatoire dextrogyre de + 17°,48 (1).

Par oxydation à l'acide nitrique, le xylose donne de l'acide trioxyglutarique, mélangé d'acide trioxybutyrique. La formation d'acide trioxyglutarique par oxydation suffit à montrer que le xylose est une aldéhyde normale à cinq atomes de carbone ; d'ailleurs il donne, avec la phénylhydrazine, une osazone $C^{17}H^{20}Az^4O^3$, qui cristallise en longues aiguilles soyeuses d'un beau jaune d'or, fusibles comme l'arabinosazone à 159°-160° et dont la formule montre que le sucre correspondant ou xylose a pour formule $C^5H^{10}O^5$ (2).

Fischer et Stahel (3), en fixant l'acide cyanhydrique sur le xylose, ont obtenu un acide xylose-carbonique, acide gulonique (*l*), dont la lactone se change, par réduction, en un hexose ; à cette lactone (*l*) gulonique, isomère optique de la lactone (*d*) gulonique, correspond le gulose (*l*).

Le gulose (*l*), traité par la phénylhydrazine en solution acide, donne une osazone dont la grande solubilité dans l'eau chaude suffit pour la distinguer de toutes les autres osazones fournies par les hexoses naturels. Les propriétés de cette osazone rappellent, d'ailleurs, celle de la β-acrosazone, qui est peut-être la forme inactive de la gulosazone.

L'obtention par Fischer du gulose (*d*), en partant de l'acide saccharique (*d*) ; du gulose (*l*), en partant de l'acide xylose carbonique ; du gulose (*i*), en mêlant les deux lactones des deux acides précédents et réduisant par l'hydrogène naissant ; de même que la transformation par oxydation des deux acides guloniques (*l*) et (*d*) en acides sacchariques correspondants et l'obtention de ces mêmes acides saccharíques, en

(1) Lieb. Ann. Ch., t. CCLX, p. 306, et Bull. Soc., t. VIII, p. 111.

(2) Wheeler et Tollens. Ann. der Ch., t. CCLIV, p. 309, et D.C.G., t. XXII, p. 1046. — Bertrand, B. S. C. (3), t. VII, p. 500.

(3) D.C.G., t. XXIV, p. 528.

partant des acides gluconiques (*l*) et (*d*) ; tous ces faits montrent que les acides gulonique et gluconique ont même structure, et ne diffèrent que par la position du groupe carboxyle. C'est là le premier exemple de deux corps stéréoisomériques conduisant au même corps, lorsque la molécule devient symétrique par transformation de CH^2OH en C^{O}_{OH}.

Les recherches précédentes montrent que le xylose, qui renferme, comme l'arabinose, une chaîne normale d'atomes de carbone, appartient à la série de la mannite (*l*) ou de la sorbite (*l*). Les auteurs pensent qu'il existe, entre l'arabinose et le xylose, les mêmes relations qu'entre les acides gluconique et gulonique, et que leur seule différence tient à la position du groupe C^{O}_{H}. — Mais, dans cette hypothèse, ces deux sucres devraient donner le même alcool pentatomique symétrique $CH^2OH - (CHOH)^3 - CH^2OH$.

Or, il n'en est rien ; l'arabinose donne, en effet, par réduction, l'arabite, corps bien cristallisé et faiblement lévogyre en présence du borax ; tandis que le xylose fournit un sirop incristallisable et une xylite inactive, même en présence du borax.

L'arabite et la xylite sont donc deux alcools différents, et les deux acides trioxyglutariques qui leur correspondent sont également différents.

Préparation. — Le xylose occupe une place importante dans le règne végétal, puisqu'on le trouve toujours parmi les produits de dédoublement des matières incrustantes, chez les plantes angiospermes.

Pour l'obtenir, on traite la sciure de bois (1) (en particulier celle de hêtre) ou la paille (2), par l'eau ammoniacale faible (3), qui dissout la plus grande partie des matières colorantes, puis, après lavage, par

---

(1) Wheeler et Tollens, D.C.G., t. XXII, p. 1046.

(2) C.R Hébert, t. CX, p. 979.

(3) D.C.G. Stone et Lotz, t. XXIV, p. 1657, ont extrait de grandes quantités de xylose des épis de maïs.

une lessive de soude à 5 °/₀. Après 48 heures de contact à froid, on exprime le liquide alcalin et on l'additionne d'un excès d'alcool, qui précipite la gomme à l'état de combinaison sodique. On recueille le dépôt, on le presse, on le met à nouveau en suspension dans l'alcool et on le décompose par l'acide chlorhydrique. La gomme est finalement recueillie sur un filtre, lavée et chauffée pendant 12 heures avec de l'acide sulfurique au 1/20ᵉ. On obtient ainsi une dissolution de xylose qui, neutralisée par le carbonate de baryte et concentrée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, cristallise rapidement.

Le xylose cristallise en prismes naviculaires assez courts ou en prismes nettement définis, appartenant au système orthorhombique. Il est très soluble dans l'eau ; 100 parties d'eau en dissolvent 117 parties 05 à 20°,3 ; il est insoluble dans l'alcool absolu.

D'après Wheeler et Tollens (1), le xylose fond à 144-145°. M. Hébert (2) indique 153-154°, et M. G. Bertrand (3), en se servant du bloc de Maquenne, a reconnu que le xylose pur ne fond qu'à 160°.

Les différences observées dans le point de fusion s'expliquent par la facile décomposition du xylose, sous l'influence de la chaleur.

Le xylose est dextrogyre, mais son pouvoir rotatoire est moins élevé que celui de l'arabinose $\alpha_D = 18\text{-}19°$ et varie beaucoup avec le temps, de telle sorte que les dissolutions récentes peuvent conduire à un pouvoir rotatoire quintuple du précédent. Schulze et Tollens (4) ont fait voir que, comme pour le dextrose, le pouvoir rotatoire du xylose augmente avec la concentration.

Le xylose, soumis à l'action de la levûre de bière, ne subit pas la fermentation alcoolique (5).

Il réduit la liqueur cupropotassique et le nitrate d'argent ammoniacal.

---

(1) Ann. der. Ch., t. CCLIV, p. 309.
(2) C.R., t. CX, p. 969.
(3) B.S.C., t. VII, p. 500.
(4) L. Ann. Ch., t. CCLXXI, p. 40-46 et Bull. Soc. ch. (3), t. X, p. 533.
(5) Bertrand, B.S.C., t. VII, p. 501.

Quand on chauffe doucement une parcelle de xylose avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et un peu d'orcine, on obtient une liqueur violet-bleu. Cette coloration est due à la formation de furfurol qui se forme facilement par l'action des acides sur les pentoses.

Comme l'arabinose, le xylose donne lieu, lorsqu'on le chauffe avec de la phloroglucine et de l'acide chlorhydrique, à une coloration rouge cerise ; cette réaction paraît générale pour les sucres en C^5.

Les deux réactions précédentes sont communes au xylose et à l'arabinose ; mais G. Bertrand (1) a indiqué la suivante, qui, d'après lui, est tout à fait caractéristique du xylose :

On introduit dans un tube d'essai un peu de xylose avec 30 à 50 fois son poids d'eau saturée de brome ; au bout de 24 heures, on porte à l'ébullition ; pour chasser l'excès du brome, on sature par une pincée de carbonate de cadmium et l'on filtre. On réduit à un petit volume, par évaporation, la liqueur filtrée et les eaux de lavage, et on ajoute un volume égal d'alcool. Après quelques minutes, il se fait un précipité de xylobromure de cadmium, dont la formation est favorisée par l'agitation et le frottement contre les parois du vase. Ce précipité est totalement insoluble dans l'alcool. Comme 100 parties de xylose donnent 140 parties de sel double, cette réaction est très sensible.

Ribose. — Nous avons vu que l'arabinose et le xylose, oxydés par l'acide nitrique, donnaient l'un et l'autre naissance à de l'acide trioxyglutarique normal. Mais l'acide fourni par l'arabinose est isomérique et non identique à celui fourni par le xylose ; le premier, en effet, est droit, tandis que le second est inactif.

Si on applique aux acides trioxyglutariques les règles stéréochimiques, on constate qu'il peut exister quatre acides différents.

D'après les analogies il était tout indiqué d'essayer l'action de la quinoléine ou de la pyridine pour transformer les deux acides fournis

---

(1) B.S.C., t. VII, p. 501.

par l'arabinose et le xylose, en leurs isomères stéréochimiques, lesquels n'en diffèrent que par la position du carboxyle par rapport au carbone asymétrique voisin.

Cette manière de voir a été confirmée expérimentalement par Fischer et Piloty en partant de l'acide arabonique. En chauffant ce corps à 130° avec de la pyridine ils ont obtenu l'acide ribonique, qui est un isomère de l'acide arabonique et qui par oxydation donne un nouvel acide trioxyglutarique.

On devra de même, en chauffant l'acide xylonique à 130-140° avec de la pyridine ou de la quinoléine, obtenir un isomère qui par oxydation fournira très probablement le quatrième acide trioxyglutarique, mais jusqu'ici cette opération n'a pas été effectuée.

La lactone de l'acide ribonique, hydrurée par l'amalgame de sodium, donne une nouvelle pentose, le *ribose*, que l'on n'a encore obtenue qu'à l'état de sirop incolore.

Comme les autres pentoses, le ribose fournit du furfurol quand on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique à 10 $^0/_0$. Son hydrazone est peu soluble dans l'alcool absolu chaud, très soluble dans l'eau et fond à 154-155°.

L'osazone du ribose présente toutes les propriétés de l'arabinosazone (*i*).

En hydrurant le ribose par l'amalgame de sodium en liqueur acidifiée par l'acide sulfurique, Fischer (1) a pu transformer le ribose en une nouvelle pentite, l'*adonite*, que Merck avait retirée depuis peu de l'*Adonis Vernalis*. L'adonite est bien l'alcool pentatomique correspondant au ribose; Fischer a pu, en effet, en oxydant l'adonite par le brome en solution alcaline et traitant par la phénylhydrazine, obtenir une osazone fondant à 147° et ayant toutes les propriétés de l'arabinosazone (*i*), c'est-à-dire une osazone identique à celle fournie par le ribose.

---

(1) D. C. G., t. XXVI, p. 633.

Méthylpenthoses

On connaît le *rhamnose* ou isodulcite (méthylarabinose) et le *fucose*, qui est un isomère du rhamnose ; on a également obtenu synthétiquement le *rhamnohexose*, le *rhamnoheptose* et le *rhamnooctose*.

Le *rhamnose* ou isodulcite et le *fucose* doivent être considérés comme possédant l'un et l'autre le groupe méthyle à l'extrémité d'une chaîne normale, et la caractéristique aldéhydique à l'autre extrémité : leur formule est dès lors : $CH^3 - (CHOH^3) - C^{O}_{H}$.

Ces corps se transforment en effet, l'un et l'autre, par ébullition avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique étendus, en méthylfurfurol très facile à reconnaître à ses réactions colorées et dont on ne peut s'expliquer la formation que par la déshydratation d'un composé à 5 atomes de carbone contenant CH^3 à l'extrémité d'une chaîne normale et C^{O}_{H} à l'autre extrémité(1).

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & H & & H & & \\
 & & C\,|OH| & - & C\,|OH| & & \\
 & & | & & | & & \\
H^3C & - & C\,|H| & & C\,|H| & - & C^{O}_{H} \\
 & & |OH & & H|\,O & &
\end{array}
$$

En enlevant au composé ci-dessus les trois molécules d'eau, comme l'indique la formule précédente, on obtient en effet le méthylfurfurol :

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & CH & - & CH & & \\
 & & \| & & \| & & \\
H^3C & - & C & & C & - & C^{O}_{H} \\
 & & & \diagdown\; O\; \diagup & & &
\end{array}
$$

Les réactions précédentes, dues à Maquenne, sont venues confirmer les vues de Fischer et Tafel sur la constitution de l'isodulcite (2).

---

(1) Maquenne, C. R., t. CIX, p. 572 et 605.
(2) D. C. G., t. XX, p. 1088.

L'isodulcite a un pouvoir rotatoire dextrogyre notable et réduit nettement la liqueur cupropotassique et le nitrate d'argent ammoniacal.

L'isodulcite s'unit à l'acide cyanhydrique pour donner un nitrile qui fixe immédiatement de l'eau et fournit une amide. Cette amide, chauffée avec l'eau de baryte, donne le sel de baryum d'un acide pentoxycarbonique (1). Will et Peters (2) et Raymand (3) en oxydant l'isodulcite ont obtenu un acide monobasique à six atomes de carbone, l'acide rhamnonique.

Maquenne (4) prépare l'isodulcite en traitant les graines d'Avignon par l'alcool faible, pour leur enlever leur matière colorante, puis il intervertit la solution par l'acide sulfurique.

Ch. Kruis se sert des résidus de la préparation du bois jaune, qu'il fait bouillir avec une solution sulfurique à 10 $^0/_0$; en neutralisant par le carbonate de baryum le liquide obtenu par expression et évaporant à consistance sirupeuse le liquide filtré, il obtient de gros cristaux d'isodulcite.

L'isodulcite fond à 90°9, sa densité est de 1,47 ; son pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 8°61$.

Avec la phénylhydrazine elle donne une osazone qui fond à 171°.

Par l'hydrogène naissant l'isodulcite donne l'alcool pentatomique correspondant ou rhamnite. Les deux glucosides désignés sous le nom de *naringine* et d'*hespéridine* donnent de l'isodulcite quand on les dédouble par hydratation (5).

Rhamnohexoses. — Nous avons vu que par l'acide cyanhydrique le rhamnose donnait l'acide rhamnose carbonique, que l'on désigne actuellement sous le nom d'acide rhamno-hexonique ; cet acide donne, par

---

(1) D. C. G., t. XXI, p. 1657 et 2173.
(2) D. C. G., t. XXI, p. 1813.
(3) D. C. G., t. XXI, p. 2046.
(4) B. S. C., t. II (3e série), p. 785.
(5) W. Will. D. C. G., t. XX, p. 1186.

évaporation de la solution aqueuse, une lactone que l'hydrogène naissant transforme en un composé ayant pour formule $C^7H^{14}O^6$ et possédant tous les caractères des glucoses.

Le rhamnohexose fond à 180-181° : il est lévogyre et son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -61°1$. Son hydrazone est très soluble dans l'eau et peu caractéristique ; l'osazone est, au contraire, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et fond vers 200° en se décomposant.

Rhamnoheptose. — L'acide rhamnoheptonique, préparé comme l'acide rhamnohexonique, mais en partant du rhamnohexose, donne une lactone qui, hydrurée, fournit le rhamnoheptose.

Le rhamnoheptose ne cristallise pas ; son hydrazone est peu soluble dans l'eau froide et son osazone est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool même chaud : cette dernière fond vers 200°.

Le rhamnoheptose est dextrogyre et $\alpha_D = +8°4$ (valeur approximative).

Rhamnooctose. — Il a été préparé comme les précédents en partant du rhamnoheptose : son osazone fond vers 216°.

Fucose. — A côté du rhamnose nous avons à étudier le fucose, qui est son isomère.

Günther et Tollens (1) ont retiré des varechs par hydrolyse, un sirop incristallisable qui par la phénylhydrazine donne une hydrazone fondant à 170° et fournissant un sucre très soluble, cristallisant difficilement comme le lévulose et répondant à la formule $C^6H^{12}O^5$.

Le fucose est lévogyre, son pouvoir rotatoire diminue avec le temps et finit par être de 77°.

Distillé avec l'acide chlorhydrique, le fucose fournit, comme le rhamnose, du méthylfurfurol. Il réduit fortement la liqueur de Fehling. Son osazone fond à 159°.

---

(1) D. C. G., t. XXIII, p. 2585.

Aldohexoses

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les aldoses connues sont plus nombreuses que les cétoses parce que, pour obtenir les sucres de synthèse, on prépare d'abord les lactones des acides correspondants, et que celles-ci, hydrurées, donnent des aldoses.

Mannoses (*d*), (*l*) et (*i*)

Nous avons vu, dans la première partie de ce travail, comment les trois mannoses, dextrogyre, lévogyre et inactive, avaient été obtenus synthétiquement par Fischer. Nous nous contenterons donc de rappeler en quelques mots, comment la synthèse de ces corps a été opérée, et d'indiquer leur mode de préparation et leurs principales propriétés.

Le mannose droit a été obtenu par Fischer à l'aide de la lactone mannonique qu'il a hydrurée par l'hydrogène naissant fourni par l'amalgame de sodium.

Préparée par l'oxydation modérée de la mannite (*i*), la lactone mannonique est transformée en mannose (*i*), lequel, par l'action de l'eau bromée, donne de l'acide mannonique (*i*). Cet acide est dédoublé en ses deux isomères actifs, acides mannoniques (*d*) et (*l*), par leur passage à l'état de sels de strychnine ou de quinine, que l'on sépare facilement à cause de leur grande différence de solubilité. La réduction de ces deux acides actifs fournit les deux mannoses (*d*) et (*l*).

Le mannose (*d*) existe dans le produit résultant de l'oxydation de la mannite ordinaire par l'acide azotique ; Fischer a pu le retirer facilement de ce produit en se basant sur la faible solubilité de sa phénylhydrazone dans l'eau (1). Reiss a obtenu un grand rendement de mannose, en faisant bouillir la cellulose de certaines graines, et surtout celle du *Phytelephas macrocarpa* (ivoire végétal), avec de l'acide sulfurique étendu. Aussi Reiss, pour rappeler l'origine de ce produit, l'appelait-il ***séminose***.

---

(1) D. C. G. t. XXI, p. 1805, et tome XXII, p. 365.

Le mannose existe dans le salep ; Tollens et Gans ont pu, comme nous l'avons vu, l'obtenir par la simple hydrolyse du mucilage fourni par cette substance.

Constitution du mannose. — Le mannose réduit le réactif cupropotassique et le nitrate d'argent ammoniacal ; son pouvoir réducteur est même plus grand que celui du dextrose et du lévulose. Le mannose s'oxyde facilement à froid par l'eau chlorée ou bromée et donne un acide monobasique, l'acide mannonique, identique avec l'acide hexohexylique normal, et donnant des sels qui répondent à la formule $C^6H^{11}O^7M'$.

Le mannose renferme donc un groupe aldéhydique uni à cinq atomes de carbone disposés en chaîne linéaire. Ce fait est confirmé par la transformation du mannose en acide mannose-carbonique, par l'action de l'acide cyanhydrique, et la transformation de l'acide mannose-carbonique en acide heptonique normal, quand on le chauffe avec de l'acide iodhydrique (1).

De plus Fischer et Hirschberger ont fait voir que le mannoglucosazone est identique avec la phénylglucosazone

Tous les faits qui précèdent montrent que le mannose et le dextrose ont la même constitution et répondent l'un et l'autre à la formule

$$CH^2OH\text{-}(CHOH)^4 - C^{O}_{H}$$

Ils sont cependant isomères et non identiques ; en effet, leur action sur la lumière polarisée est différente, bien que de même sens ; leurs phénylhydrazones ont une solubilité très distincte, enfin, l'hydruration par l'amalgame de sodium, qui se fait très facilement avec le mannose et donne de la mannite, est au contraire difficile avec le dextrose donnant de la sorbite.

Ce qui vient d'être dit tend à montrer que l'isomérie du dextrose et du mannose (*d*) est due à la différence de structure du carbone asymétrique le plus voisin de C^{H}_{O}

(1) D. C. G. t. XXII, p. 365 (Fischer et Hirschberger).

Le dextrose étant plus dextrogyre doit être considéré comme correspondant à la modification dextrogyre, alors que le mannose correspond à la modification lévogyre.

En résumé, le mannose est la véritable aldéhyde de la mannite et le dextrose est son isomère géométrique.

Le mannose, au moment où on le précipite de sa solution alcoolique par l'éther, est solide, mais il ne tarde pas à se transformer en une masse gommeuse ; il est peu soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'éther.

Il fermente sous l'influence de la levûre de bière aussi bien que le dextrose. Il réduit la liqueur de Fehling et son pouvoir réducteur est plus grand que celui du dextrose et du lévulose. Il est dextrogyre et son pouvoir rotatoire $\alpha_D = 12°96$.

L'hydrazone du mannose (*d*) est fusible de 195 à 200° en se décomposant ; en présence d'un excès de phénylhydrazine, il se transforme en phénylmannosazone, qui a tous les caractères de la phénylglucosazone, mais qui cependant est plus soluble dans l'acétone que ce dernier. La phénylmannosazone se présente en aiguilles jaunes qui fondent à 210° (1).

Mannose (l). — Le mannose (*l*) (2) se distingue de son isomère droit par son action sur la lumière polarisée et en ce qu'il ne fermente pas en présence de la levûre de bière.

Le mannose (*l*) a été obtenu à l'état d'un sirop incolore, très soluble dans l'eau et l'alcool méthylique, peu soluble dans l'alcool absolu.

L'hydrazone du mannose (*l*) est en cristaux incolores plus solubles dans l'eau que la combinaison (*d*) ; cette hydrazone fond à 195° en se décomposant.

L'osazone ressemble à s'y méprendre à la phénylglucosazone ; il fond à 205°. Mais sa solution acétique est dextrogyre.

(1) D. C. G., t. XXI, p. 1805.
(2) D. C. G., t. XXIII, p. 370.

L'acide chlorhydrique transforme l'osazone en osone, qui par réduction, au moyen du zinc et de l'acide acétique, donne le fructose dextrogyre.

*Mannose (*i*).* — Le mannose (*i*) (1) résulte du mélange des deux précédents molécule à molécule ou, comme nous l'avons vu, de la réduction de la lactone mannonique inactive ; on l'obtient encore par l'oxydation de la mannite (*i*) ou acrite (α).

L'hydrazone du mannose (*i*) est peu soluble dans l'eau et fond en se décomposant à 195°.

Le mannose (*i*) n'est détruit qu'à moitié par la levûre de bière, qui laisse le mannose lévogyre inattaqué ; ce dernier peut facilement être isolé sous forme d'hydrazone peu soluble.

Mannoheptose, Mannooctose, Mannononose

Comme nous l'avons déjà dit, en partant de l'un quelconque des mannoses précédents, traitant par l'acide cyanhydrique, formant la lactone de l'acide dont on a ainsi obtenu le nitrile et hydrurant cette lactone, on a un sucre qui diffère par CH^2O du sucre d'où l'on est parti.

Par analogie avec ce qui se passe dans l'action de l'acide cyanhydrique sur l'arabinose (formation d'acides gluconique (*l*) et mannonique (*l*) on peut prévoir qu'il se formera ainsi deux acides monobasiques isomériques, donnant naissance chacun à un sucre distinct, et ces derniers, traités à leur tour par l'acide cyanhydrique, donneront chacun deux isomères ; de telle sorte que théoriquement le nombre des sucres que l'on peut obtenir par synthèse est illimité.

Fischer a pu préparer ainsi le mannoheptose (*d*), le mannooctose (*d*) et le mannononose (*d*).

*Mannoheptose (*d*).* — Le mannoheptose (*d*), préparé comme il vient d'être dit, n'est autre que l'aldéhyde d'un alcool heptatomique natu-

(1) D. C. G., t. XXIII, p. 370.

rel, la *perséite,* dont la formule a été donnée par Maquenne et que l'on retire du *Laurus persea* (1).

En réduisant en effet le mannoheptose par l'amalgame de sodium, Fischer a obtenu un alcool heptatomique identique à la perséite, et inversement, la perséite a pu reproduire le mannoheptose par l'action oxydante de l'acide azotique.

Le mannoheptose cristallise dans l'alcool en très fines aiguilles formant des agrégats sphériques. Il fond à 134-135° en un liquide incolore qui brunit à 190°.

Il est très soluble dans l'eau et très difficilement soluble dans l'alcool absolu.

Ce sucre dévie vers la droite le plan de la lumière polarisée et son pouvoir rotatoire spécifique $\alpha_D = + 85°,05$; le pouvoir rotatoire diminue avec le temps et au bout de 24 heures $\alpha_D = + 68°,64$.

Il ne fermente pas avec la levûre de bière, mais possède cependant toutes les réactions des glucoses.

Son hydrazone est peu soluble dans l'eau froide et peut être obtenue cristallisée par l'eau bouillante ; elle fond, avec décomposition rapide, de 197 à 200°.

L'osazone est insoluble dans un mélange d'alcool et d'éther et très difficilement soluble dans l'alcool bouillant ; il fond à 200° en se décomposant.

Mannooctose (d). — Pour obtenir et isoler ce sucre (2) on procède identiquement comme pour obtenir l'heptose.

L'octose n'a pas été obtenu cristallisé; il est très facilement soluble dans l'eau et très difficilement soluble dans l'alcool absolu ; il est à saveur sucrée, mais ne fermente pas par la levûre de bière ; il dévie faiblement vers la gauche le plan de la lumière polarisée. $\alpha_D = 3°,3$ environ.

(1) Ann. de Phys. et Chimie (6), t. XIX, p. 5.

(2) D. C. G., t. XXIII, p. 2226.

La phénylhydrazone est peu soluble dans l'eau et se présente sous forme de très fines aiguilles incolores, très difficilement solubles dans l'eau bouillante ; elle fond vers 212° en se décomposant.

Son osazone est à l'état de fines aiguilles jaunes fondant, avec décomposition, vers 223°.

Le mannooctose hydruré se change en un alcool octatomique, isomère supérieur de la mannite, la mannooctite.

Mannononose (d). — On le prépare en suivant les règles précédemment indiquées; il cristallise quand on arrose avec de l'alcool absolu le sirop obtenu par évaporation de sa solution aqueuse. Il donne de petits agrégats en forme de boule.

Le mannononose n'a pu être obtenu exempt de tout produit minéral et dès lors son point de fusion et son pouvoir rotatoire n'ont pu être déterminés qu'approximativement. Son pouvoir rotatoire est d'environ 50° vers la droite.

Son hydrazone est très difficilement soluble dans l'eau froide et cristallisable dans l'eau bouillante ; elle forme de fines aiguilles blanches fondant vers 223°.

L'osazone est en fines aiguilles jaunes, presque insolubles dans l'eau et l'alcool et fondant à 217°.

Le mannononose fermente aussi facilement que le mannose et le sucre de raisin ; ce fait est d'autant plus intéressant à observer que le mannoheptose et le mannooctose ne fermentent pas, et qu'il en est de même des pentoses jusqu'ici connus (arabinose, xylose) ; tandis que la plupart des hexoses et le glycérose fermentent facilement.

On voit ainsi que, seuls, les sucres contenant un nombre de carbones égal à trois ou un multiple de trois fermentent. Ce fait nous paraît tenir à ce que les sucres qui présentent cette composition sont les seuls qui puissent être considérés comme résultant de l'union de une ou plusieurs molécules d'anhydride carbonique à une ou plusieurs molécules d'alcool.

Le mannononose ressemble à s'y méprendre au sucre de raisin ; il

a la même composition centésimale, le même pouvoir rotatoire, le même point de fusion, et est fermentescible comme lui, et certainement on l'aurait confondu avec le sucre de raisin, si on n'avait eu l'idée de l'isoler à l'aide de la phénylhydrazine.

Fischer a seulement cherché à obtenir les dérivés du mannose (*d*), mais il est certain qu'il aurait obtenu tout aussi facilement les dérivés du mannose (*l*) ou du mannose (*i*) et que ces derniers auraient pu être également préparés par union directe des dérivés du mannose (*d*) et du mannose (*l*).

Glucoses (*d*), (*l*) et (*i*).

Nous avons vu que Fischer avait obtenu synthétiquement les trois glucoses (*d*) (*l*) (*i*).

Glucose (*d*). — Le glucose (*d*) a été obtenu en partant de l'acide mannonique (*d*), lequel, chauffé à 140° en présence de la quinoléine, se transforme en un mélange d'acide mannonique (*d*) et d'acide gluconique (*d*); la lactone de ce dernier donne le glucose (*d*) par hydruration.

Le glucose (*d*) peut encore être obtenu par l'oxydation ménagée de la sorbite (*d*), qui, jusqu'à ces derniers temps, était la seule sorbite connue et nous avons vu que, réciproquement, le glucose (*d*) hydruré donnait la sorbite (*d*) et non de la mannite (*d*) comme on l'admettait généralement.

Le glucose (*d*) est le sucre naturel le plus répandu dans le règne végétal ou le règne animal; on l'y trouve soit à l'état libre, soit surtout à l'état de combinaisons.

Les saccharoses, les glucosides, sont des combinaisons de glucose qu'ils régénèrent quand on les hydrate; l'amidon, la dextrine, la cellulose, les gommes peuvent également être considérés comme provenant de la déshydratation de polyglucoses et fournissent du glucose par hydratation,

Nous avons déjà indiqué comment Fischer et Kiliani avaient établi la formule deconstitution du glucose, $CH^2OH\text{-}(CHOH)^4\text{-}C{}^{O}_{H}$.

Le glucose ordinaire se présente sous la forme de petits cristaux assemblés en mamelons ou en choux-fleurs ; il cristallise de sa solution aqueuse avec une molécule d'eau de cristallisation ; il est très soluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool.

Ce corps réduit la liqueur cupropotassique et le nitrate d'argent ammoniacal.

Le pouvoir rotatoire spécifique du glucose est $\alpha_D = \times$ 55°,95, mais le pouvoir rotatoire change avec le temps et quand la solution est récente le pouvoir rotatoire est double du précédent.

Les oxydants transforment le glucose d'abord en acide gluconique, puis en acide saccharique ; le premier de ces composés a été obtenu en oxydant le glucose par l'eau chlorée ou bromée.

L'hydrogène naissant transforme, comme nous l'avons vu, le glucose (*d*) en sorbite (*d*).

L'hydrazone du glucose (*d*) est très soluble dans l'eau et ne peut, par suite, servir à obtenir ce sucre à l'état de pureté.

Quant à l'osazone, elle présente les caractères de la phénylmannosazone ; elle est presque insoluble dans l'eau et difficilement soluble dans l'alcool chaud. Elle fond vers 205° et est lévogyre en solution acétique.

Glucose (l). — La synthèse du glucose (*l*) a été opérée par Fischer en chauffant l'acide mannonique (*l*) ou l'acide arabinose-carbonique avec de la quinoléine ; l'acide mannonique s'est ainsi transformé en partie, comme nous l'avons vu, en acide gluconique dont la lactone hydrurée a donné le glucose (*l*).

Le glucose (*l*) présente, comme on pouvait s'y attendre, les plus grandes analogies avec le glucose droit ; ses cristaux fondent à 141-143°, sont très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool absolu.

Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -51°,4$.

Le glucose (*l*) ne donne pas de précipité à froid avec l'acétate de phénylhydrazine ; si l'on chauffe, on obtient la phénylglucosazone (*l*) ayant les caractères de la phénylglucosazone (*d*).

Avec la diphénylhydrazine, le glucose (*l*) donne une diphénylhydrazone caractéristique, peu soluble dans l'eau froide (1) et fondant à 162-163° comme l'isomère fourni par le glucose ordinaire.

Le glucose (*l*) n'est pas fermentescible. En le traitant par l'hydrogène naissant, on n'a pas pu obtenir encore la sorbite (*l*), bien que, comme nous le verrons, cette sorbite ait été obtenue récemment par la réduction du gulose (*l*) (2).

Glucose (i). — Lorsque l'on soumet à l'action de l'hydrogène naissant un mélange équimoléculaire des deux acides gluconiques (*d*) et (*l*), on obtient le glucose (*i*) ; ce sucre peut encore être obtenu par la combinaison directe des deux glucoses actifs ; il présente les plus grandes analogies avec les glucoses (*d*) et (*l*), mais est sans action sur la lumière polarisée, et donne naissance à des dérivés également inactifs.

La diphénylhydrazone fond à 132-133°, c'est-à-dire 30° plus bas que celles qui dérivent des sucres actifs.

Le glucose fermente comme le mannose (*i*) et le fructose (*i*), en laissant comme résidu le glucose (*l*).

Glucoheptose.

Par réduction de la lactone glucose-carbonique, Fischer (3) a obtenu le glucoheptose, cristallisant dans l'eau en belles lames qui fondent à 190° en se décomposant.

Son hydrazone est très soluble dans l'eau et son osazone fond en se décomposant vers 197°. Ce sucre, en fixant l'acide cyanhydrique,

(1) D. C. G., t. XXIII, p. 2611.
(2) D. C. G., t. XXIV, p. 528 et 2144 (Fischer et Stahel).
(3) D. C. G., t. XXIII, p. 930.

fournit l'acide gluco-octonique, dont le sel de baryum est bien cristallisé.

GULOSES (*d*) (*l*) et (*i*).

Gulose (d). — En réduisant, par l'amalgame de sodium, la lactone de l'acide saccharique (*d*), Fischer et Piloty ont obtenu un acide qu'ils ont identifié avec l'acide glycuronique (ou glucuronique) (1). L'acide glucuronique est, comme on le sait, un acide aldéhyde répondant à la formule $C^{O}_{O}H$ — $(CHOH)^{4}$ — C^{O}_{H} ; ce composé, réduit par l'amalgame de sodium, a donné à Thierfelder, l'acide gulonique, le groupement aldéhydique de l'acide précédent s'étant transformé en groupement alcoolique. Ce composé est un isomère stéréochimique de l'acide gluconique donnant, avec la phénylhydrazine, une hydrazide qui fond à 147-149° et qui est très soluble dans l'eau et l'alcool chauds.

La lactone gulonique, réduite par l'amalgame de sodium et l'acide sulfurique, donne un sirop incolore, très soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool absolu, c'est le gulose (*d*). Ce sucre ne semble pas fermentescible ; il est du moins certain qu'il fermente beaucoup plus difficilement que le glucose.

Gulose (l). — (2) Il était à prévoir que, d'après les faits précédents, la réduction de l'acide saccharique (*l*) devait donner un acide gulonique (*l*) et un gulose (*l*).

L'acide gulonique (*l*) n'a pas cependant été encore obtenu par réduction de l'acide saccharique (*l*). Mais, si l'on s'adresse à l'acide xylose carbonique, préparé par l'action de l'acide cyanhydrique sur le xylose et qu'on évapore sa solution, on obtient une lactone qui est l'isomère optique de la lactone gulonique (*d*) ; c'est la lactone gulonique (*l*) à laquelle correspond le gulose (*l*).

---

(1) D. C. G., t. XXIV, p. 521.
(2) D. C. G., t. XXIV, p. 528 (Fischer et Stahel.)

Cette lactone gulonique oxydée donne, d'ailleurs, naissance à l'acide saccharique (*l*).

Le gulose (*l*) se présente sous la forme d'un sirop incolore, sucré, très faiblement lévogyre non fermentescible. Son hydrazone est à peu près insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude et fond sans décomposition à 143°.

L'osazone est très soluble dans l'eau chaude, ce qui la distingue de toutes les osazones des hexoses naturels et la rapproche de celles du xylose et de l'arabinose ; ses propriétés rappellent, d'ailleurs, celles de la β-acrosazone, à tel point que Fischer avait cru tout d'abord que le gulose (*i*) pourrait être identique au β-acrose.

L'osazone est en flocons jaunâtres, fusibles à 156°. Au gulose (*l*), dérivé de l'acide saccharique (*l*), correspond une sorbite (*l*), de même que la sorbite (*d*) est l'alcool correspondant au glucose et à l'acide saccharique ordinaire.

Pour obtenir la sorbite (*l*), il suffit de réduire, par l'amalgame de sodium, la lactone gulonique. Toutes les propriétés de la sorbite (*l*) sont celles de la sorbite ordinaire ; mais, tandis que cette dernière est faiblement dextrogyre en présence du borax, la sorbite (*l*) est faiblement lévogyre.

Gulose (i). — Fischer et Curtiss (1), en traitant par l'amalgame de sodium, une solution à 10 °/₀ des deux lactones guloniques (*d*) et (*l*) prises en quantité égale, ont obtenu, par évaporation, un sirop incristallisable et sans action sur la lumière polarisée.

L'hydrazone du gulose (*i*) fond à 143° et ressemble tellement à celle du gulose (*l*), qu'il est impossible de dire si on a affaire à un mélange ou à une combinaison racémique.

Il n'en est pas de même de l'osazone, qui cristallise dans l'éther acétique en fines aiguilles jaunes, fondant à 157-159°, à peu près comme la phénylgulosazone (*l*) ; mais ces cristaux sont bien moins solubles dans l'eau chaude et ont une forme cristalline différente.

---

(1) D. C. G., t. XXV, p. 1025.

La phénylgulosazone (*i*) ressemble surtout beaucoup au β-acrosazone, mais elle en diffère, cependant, en ce qu'elle est quatre fois moins soluble dans l'éther acétique.

D'ailleurs, la combinaison fournie par le gulose (*i*) avec la parabromophénylhydrazine, quoique fondant à 180-183°, comme celle fournie par le β-acrose est, comme la précédente, beaucoup moins soluble dans l'éther acétique.

Galactoses (*d*) (*l*) et (*i*).

Les aldoses étudiées jusqu'ici donnaient des acides saccbariques par oxydation et des mannites ou des sorbites par hydruration ; celles que nous allons passer en revue donnent de l'acide mucique, et l'alcool hexatomique qui leur correspond est la dulcite.

On connaît, actuellement, comme aldoses correspondant à la dulcite, les trois galactoses (*d*) (*l*) et (*i*) et le talose ; mais on ne connaît pas encore des cétoses isomériques de ces divers corps.

Nous avons déjà vu que les galactoses avaient la même formule de constitution que les glucoses, et cela en nous basant :

1° Sur ce que, par hydruration, ils donnaient l'un et l'autre un alcool hexatomique normal (dulcite pour le premier, mannite pour le second) ;

2° Par oxydation ménagée à l'eau de chlore ou de brome, ils donnent des acides monobasiques (acides galactonique et gluconique), et par une oxydation plus énergique des acides bibasiques (acides mucique et saccharique) ;

3° Enfin, par l'action de l'acide cyanhydrique, et saponification du nitrile formé, on obtient des acides hexaoxyheptyliques normaux, que l'acide iodhydrique transforme en acides heptyliques également normaux.

On n'a pu encore faire la synthèse des dérivés de la dulcite, parce qu'on ne connaît pas le pentose qui doit les fournir, ou que l'on ne sait pas sous quelles influences les dérivés de la mannite pourront être transformés en dérivés de la dulcite.

Galactose (d). — Le galactose se produit par hydratation du sucre de lait, ainsi que par oxydation de la gomme arabique, au moyen de l'acide nitrique. Stone (1) a fait voir que le galactose existe normalement dans la gomme de pêcher, où il est associé à l'arabinose et qu'on peut le séparer de ce dernier par une série de cristallisations fractionnées.

Pour préparer le galactose, on fait bouillir du sucre de lait avec de l'acide sulfurique au 1/15 pendant une heure ; après refroidissement, on sature par du carbonate de baryum et on concentre. On obtient un liquide sirupeux qui laisse déposer des cristaux de galactose, quand on l'additionne d'alcool.

Le galactose est fusible à 142-144°, soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool et l'éther. Il est dextrogyre, il réduit la liqueur cupro-potassique, les sels d'argent et les sels de bismuth.

Bourquelot (2) avait prétendu que le galactose n'était pas fermentescible ; les expériences de Tollens et Stone (3) ont prouvé que le galactose fermente parfaitement avec la levûre de bière et donne les mêmes produits que le glucose.

Le galactose fond à la température de 162°.

L'acide cyanhydrique réagit très aisément sur le galactose à la température ordinaire et fournit, après hydratation, l'acide galactose carbonique.

La diphénylhydrazone cristallise dans l'eau chaude en prismes aplatis fusibles à 157° (4).

Son osazone est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et fond vers 193° ; elle donne une solution acétique inactive (5).

Galaheptose. — La lactone de l'acide galactose carbonique, qui se

(1) D. C. G., t. XXIII, p. 2574.

(2) C. R., t. CVI, p. 283.

(3) D. C. G., t. XXI, p. 1571.

(4) Lieb. Ann. Chim., t. CCLVIII, p. 242 (Watel) et Bull. Soc. ch. (3), t. V, p. 905.

(5) D. C. G., t. XXIII, p. 2114 (Fischer).

forme quand on évapore au bain-marie une solution aqueuse de cet acide et qui fond à 149-150°, fournit par réduction le galaheptose, dont l'hydrazone fond à 199° et l'osazone à 220°.

Ce sucre fixe également l'acide cyanhydrique (1) et donne l'acide galaoctose carbonique.

Galactose (l). — Fischer et Hertz (2) ont reconnu que par réduction de l'acide mucique, on obtient un acide racémique, isomère de l'acide galactonique. Au moyen de la strychnine, on peut dédoubler l'acide inactif en deux autres, l'acide galactonique ordinaire et son isomère optique, l'acide galactonique (*l*), dont la lactone traitée par l'hydrogène naissant donne le galactose (*l*).

L'acide racémique peut également être réduit directement et donne alors une hexose inactive qui, par la levûre de bière, se dédouble en galactose (*d*), qui fermente, et galactose (*l*), qui reste dissous.

Le galactose (*l*) est en petits cristaux, fondant comme le galactose (*d*) à 162-163° ; il est lévogyre $\alpha_D = -73°,6$.

L'hydrazone fond à 153-160°, comme la combinaison droite.

L'osazone fond à 192-195°.

Par l'hydrogène naissant, le galactose (*l*) donne de la dulcite présentant toutes les propriétés de la dulcite naturelle.

Par oxydation, le galactose (*l*) donne de l'acide mucique identique à celui fourni par le galactose (*d*).

Galactose (i). — L'acide galactonique (*i*), dont nous avons indiqué plus haut le mode de préparation, donne, par réduction de sa lactone, des cristaux de galactose fusibles à 140-142°.

L'hydrazone du galactose (*i*) est très soluble dans l'eau chaude et cristallise en lamelles incolores fusibles à 158-160°.

L'osazone ressemble à celle du galactose (*d*), mais fond à 206°, c'est-à-dire 11° plus haut.

---

(1) D. C. G., t. XXIII, p. 930 (Fischer).

(2) D. C. G., t. XXV, p. 1247.

Le galactose (*i*) est partiellement fermentescible par la levûre de bière et la combinaison droite est détruite.

Talose.— L'acide galactonique chauffé avec la quinoléine ou la pyridine subit une transformation analogue à celle que subit l'acide mannonique chauffé dans les mêmes conditions et se transforme partiellement en un acide stéréoisomérique que Fischer (1) appelle *acide talonique*.

Par réduction, l'acide talonique donne un nouveau sucre, le talose, à l'état de sirop incolore. Ce sucre fournit une hydrazone très soluble dans l'eau, ce qui le distingue du galactose ; mais les osazones des deux sucres sont identiques, fait analogue à celui qu'on observe pour le mannose et le glucose.

Le talose donne d'abord de l'acide talonique, puis de l'acide talomucique qui est un isomère de l'acide mucique.

POLYHEXOSES AYANT LES PROPRIÉTÉS DES ALDOSES

Un certain nombre de polyhexoses agissent comme corps réducteurs sur le réactif cupro-potassique et le nitrate d'argent ammoniacal, s'unissent à l'acide cyanhydrique, donnent des dérivés hydrazinés avec la phénylhydrazine ; ils possèdent, en un mot, toutes les propriétés des aldoses.

Les polyhexoses de cet ordre ne peuvent être considérés comme résultant de la simple union des molécules qui entrent dans leur constitution, puisqu'ils diffèrent de la somme des molécules composantes par une molécule d'eau en moins. On ne peut, non plus, les regarder comme ayant la structure des aldols, puisque, par simple hydratation, ils régénèrent les glucoses qui entrent dans leur constitution.

On doit plutôt les considérer comme de simples anhydrides glucosiques dans lesquels les molécules composantes sont reliées par un atome d'oxygène. Mais, si l'on tient compte, comme l'a fait Fischer, de leur fonction d'alcools octotomiques en même temps que de leurs pro-

priétés réductrices et de l'action qu'exercent sur eux les oxydants, il est préférable de les considérer comme de véritables acétals. Fischer représente leur constitution par la formule suivante :

$$CH^2OH - (CHOH)^4 - C \left\langle \begin{array}{l} H \\ O - CH - (CHOH)^3 - C^{O}_{H} \\ O - \overset{|}{C}H^2 \end{array} \right.$$

On voit que ces corps peuvent être regardés comme formés par l'union du groupe aldéhydique d'aldose avec l'anhydride interne fourni par l'oxydrile alcoolique primaire et l'oxydrile secondaire voisin du second aldose.

Ces corps se formeraient d'ailleurs d'après l'équation suivante :

$$CH^2OH - (CHOH)^4 - C^{O}_{H} + O < \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH^2 \end{array} \diagdown (CHOH)^3 - C^{O}_{H} =$$

$$CH^2OH - (CHOH)^4 - C \left\langle \begin{array}{l} H \\ O - CH - (CHOH)^3 - C^{O}_{H} \\ O - \overset{|}{C}H^2 \end{array} \right.$$

Cette formule explique leur fonction d'alcool octotomique, leur dédoublement en deux molécules d'aldoses par les hydratants, leur action réductrice, et enfin l'action des oxydants faibles tels que le brome qui donne un acide monobasique correspondant à l'acide gluconique, acide qui n'est pas réducteur, a pour formule $C^{12}H^{22}O^{12}$ (1) et se scinde par hydratation en un mélange d'aldose et d'acide monobasique $C^6H^{12}O^7$; ce qui montre bien que la liaison s'était faite par le groupe aldéhydique de l'aldose ainsi mis en liberté.

Les polyhexoses aldosiques signalés jusqu'ici sont le lactose, le maltose, le mélibiose et le mélézibiose.

Lactobiose ou *Lactose*. — Le lactose a été extrait du petit lait en 1619, par Fabrizio Bartholetti.

Il cristallise en prismes orthorhombiques terminés par un pointe-

(1) D. C. G., t. XXIV, p. 3622.

ment octaédrique de 1,53 de densité ; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

La solution aqueuse du sucre de lait est dextrogyre et son pouvoir rotatoire assez instable pour que le dosage du lactose dans le lait, par le saccharimètre, donne des résultats incertains (1) et doive être abandonné.

Les acides étendus convertissent le lactose en un mélange de glucose et de galactose.

Le lactose réduit le réactif cupropotassique et le nitrate d'argent, mais ne fermente sous l'influence de la levûre de bière qu'après inversion.

L'oxydation ménagée du lactose par le brome fournit un acide correspondant à l'acide gluconique ; cet acide ne réduit pas le réactif cupropotassique, se scinde par hydratation en acide glucónique et en galactose, ce qui montre, comme nous l'avons vu, que le lactose est formé par l'union d'une molécule de galactose et d'une molécule de glucose.

L'acide monobasique fourni par la lactone est appelé acide lactobionique, mais devrait plutôt être appelé acide lactonique en tenant compte de l'analogie qu'il présente avec les acides mannonique et gluconique.

La lactosazone est soluble dans 80 ou 90 parties d'eau chaude ; elle fond vers 200° et se change par l'acide sulfurique étendu en un anhydride $C^{24}H^{30}Az^{4}O^{8}$, presque insoluble dans l'eau.

L'aldocétose ou ozone correspondant à la lactosazone n'a pu être obtenu jusqu'ici qu'à l'état de dissolution ; lorsqu'on chauffe cette solution au bain-marie avec 4 °/₀ d'acide chlorhydrique, on obtient, au bout d'une heure et demie, un mélange équimoléculaire d'oxyglucose et de galactose, qu'on peut déceler par leurs combinaisons phénylhydrazinées. Donc, comme nous l'avons admis, la molécule de lactose ne renferme qu'un seul groupe aldéhydique.

---

(1) D. C. G., t. XXII, p. 361 et 1944.

(2) Moniteur scientifique de Quesneville, année 1891, p. 9.

L'acide cyanhydrique se fixe sur le lactose, et le nitrile ainsi obtenu donne par hydratation l'acide lactose carbonique $C^{12}H^{23}O^{11}$ - CO^2H qui est amorphe, très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool.

Il ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais se dédouble par hydratation en acide α-glucoheptonique et en glucose ou galactose (1).

Maltobiose ou *Maltose*. — Le maltose doit, comme nous l'avons vu, être considéré comme ayant la même constitution que le lactose ; seulement les deux molécules d'aldose entrant dans sa constitution sont de même nature et il donne par hydratation deux molécules de glucose.

Le maltose se produit par l'action du malt sur l'amidon, et sa formation est précédée de celle de la dextrine dont on le sépare par l'alcool qui précipite cette dernière.

Le maltose a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = 139°$ et ses solutions récentes ont un pouvoir rotatoire plus faible de 18° que les solutions anciennes.

Le maltose a un pouvoir réducteur qui est les 2/3 de celui du glucose.

Le maltose bouilli avec l'acide sulfurique fournit un glucose identique au glucose de raisin.

Le maltose oxydé par le brome fournit l'acide maltobionique monobasique comme l'acide lactobionique et se scindant par hydratation en glucose et acide gluconique.

En présence de la levûre de bière, le maltose s'hydrate et fermente facilement en donnant de l'alcool et de l'acide carbonique.

Avec la phénylhydrazine le maltose donne de la phénylmaltosazone insoluble ; cette substance n'est soluble que dans environ 75 parties d'eau chaude ; elle fond vers 206° et ne donne aucun anhydride.

Mélibiose. — Le mélibiose est un isomère du lactose ; et, comme ~~mais, tandis que~~ dans ce dernier le groupe aldéhydique libre appartient au glucose, ~~dans le mélibiose, il appartient au galactose~~.

(1) Lieb. Ann. chem., t. CCLXXII, f. 197-200 (Otto et Reinbrecht).

Le mélibiose est obtenu par la fermentation incomplète de mélitriose ou raffinose ; on fait pour cela fermenter le raffinose avec la levûre de bière (1). Si on réduit la solution obtenue, par l'amalgame de sodium à la température ordinaire, on obtient un corps que Schiller et Mittelmeyer appellent *mélibiotite*, qui ne réduit plus la liqueur de Fehling et qui doit être considéré comme résultant de la combinaison d'une mannite et d'un glucose par perte d'une molécule d'eau.

La mélibiotite se scinde par l'acide sulfurique étendu, ou ses deux composants, un glucose et une mannite.

En préparant l'osazone du glucose provenant du dédoublement de la mélibiotite, on s'aperçoit que l'on a affaire à du galactose ; ce qui prouve bien que le groupe aldéhydique, qui se transforme par réduction en groupe alcoolique, appartient au mélibiose ou dextrose et non au galactose.

Le mélibiose a été obtenu soit comme nous l'avons dit, par la fermentation incomplète du mélitriose ou raffinose, soit en épuisant par l'alcool absolu bouillant le produit d'inversion du mélitriose par l'acide sulfurique.

Le mélibiose n'a pu jusqu'ici être obtenu à l'état cristallisé.

Le mélibiose réduit la liqueur cupropotassique, ne fermente que très difficilement sous l'influence de la levûre de bière et agit vis-à-vis des acides comme un alcool octotomique.

Le mélibiose donne avec la phénylhydrazine de la mélibiose-phénylhydrazine insoluble dans l'éther et cristallisant dans l'alcool absolu chaud en aiguilles jaunes, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Ces aiguilles fondent à 145° et se décomposent vers 160° ; leur solution réduit la liqueur de Fehling et fournit de la phénylmélibiosazone quand on la traite par l'acétate de la phénylhydrazine.

Mélézibiose. — On avait indiqué, comme ayant une constitution ana-

---

(1) D. C. G, t. XXII, p. 3118 (Schiller et Mittelmeyer).

logue aux corps précédents, le corps obtenu par l'inversion incomplète du mélizitose, qui est un polyglucose triple extrait de la manne du mélèze. Mais il existe des doutes sur la véritable formule du mélézibiose et les essais cryoscopiques indiquent notamment qu'il a pour poids moléculaire 180 ; c'est-à-dire que c'est un glucose simple.

Nous ne nous occuperons pas ici des glucosides, des dextrines, des amidons, des celluloses, des gommes ; ces produits n'ont pas en effet les caractères des aldoses, bien qu'ils donnent ces substances par hydratation, et nous nous contenterons, pour le moment, de les signaler comme ne pouvant servir à l'obtention des aldoses.

Dérivés sulfurés des Aldoses

Bauman (1), en soumettant l'aldéhyde méthylique, en présence de l'acide chlorhydrique, à l'action de l'hydrogène sulfuré, a obtenu un composé cristallisé répondant à la formule $C^4H^8S^3O$; ce corps n'est pas une simple combinaison moléculaire de trithiosulfaldéhyde et d'aldéhyde méthylique, car il possède les propriétés du mercaptan plutôt que celles des sulfaldéhydes, mais sa constitution n'est pas encore bien connue.

L'aldéhyde éthylique donne lieu aux mêmes transformations que l'aldéhyde méthylique.

En résumé, on ne connaît encore rien de bien précis au sujet des dérivés sulfurés des alcools aldéhydes.

(1) D. C. G., t. XXIII, p. 60, et Bull. Soc. chim. (3), t. IV, p. 676.

CHAPITRE IV

CÉTOSES

Les cétoses regardées comme appartenant au groupe des sucres sont moins nombreuses que les aldoses de même ordre ; d'abord, parce que l'on en a isolé un moins grand nombre comme produits naturels, ensuite, et surtout, parce que dès que l'on veut préparer leurs homologues supérieurs, à l'aide de l'acide cyanhydrique, on obtient les aldoses.

Comme pour les aldoses, nous allons procéder à l'étude des cétoses en les classant par nombre croissant d'atomes de carbone.

I. Cétoses ne faisant pas partie de la classe des corps désignés sous le nom de sucres

Acétylcarbinol. — CH^3-CO-CH^2OH. — Se produit quand on distille avec de l'eau la solution, dans l'acide sulfurique, de l'alcool allylique α chloré (Henry) (1).

$$CH^2{=}CCl\text{-}CH^2OH$$

Ce corps peut être également obtenu par l'action du carbonate de potassium sur la monobromacétone (Emmerling et Wagner) (2) et par l'action de la potasse sur le glucose ou le sucre de canne en fusion (Emmerling et Loges) (3).

W.-H. Perkin (4) l'a préparé dans ces derniers temps à l'état de pureté par l'action du carbonate de baryum sur la monochloracétone.

(1) C. R., t. XCV, p. 849.
(2) Ann. Chem., t. CCIV, p. 27.
(3) D. Chem. g., t. XVI, p. 837.
(4) Chem. Soc. Abstract. of the procedings. 1889-1890, p. 156.

L'acétylcarbinol se présente sous la forme d'un liquide incolore ; sa solution aqueuse réduit énergiquement la liqueur de Fehling à froid et le nitrate d'argent ammoniacal.

H. Laubmann (1) a fait connaître l'*hydrazone* et l'*osazone* de cette cétose. L'hydrazone se précipite sous la forme d'une huile quand on traite la solution aqueuse d'acétylcarbinol par le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de sodium en solution aqueuse bouillante. La solution de cette hydrazone dans l'alcool étendu, chauffée au bain-marie pendant quelques heures avec un excès d'acétate de phénylhydrazine, laisse déposer par le refroidissement un corps cristallisé qui est l'osazone de l'acétylcarbinol.

Dioxyacétone. — $CH^2OH - CO - CH^2OH$. — Ce corps dérive théoriquement de la glycérine, par oxydation du groupe alcool secondaire. Il n'a pu être obtenu à l'état de liberté, mais MM. Grimaux et Lefèvre (2) ont préparé son éther éthylique en faisant digérer à froid, avec la potasse très étendue, l'éther acétyacétique dioxyéthylé,

$$\begin{array}{l} C\begin{smallmatrix}H^2\\OC^2H^5\end{smallmatrix} \\ | \\ CO \\ | \\ C\begin{smallmatrix}H\\OC^2H^5\end{smallmatrix} \\ | \\ C\begin{smallmatrix}O\\OC^2H^5\end{smallmatrix} \end{array}$$

appelé aussi par les auteurs, éther éthoxacétoéthoxacétique, qui se prépare en traitant l'éthylglycolate d'éthyle par du sodium.

L'éther éthoxacétoéthoxacétique se transforme, par la potasse, en sel de potassium de l'acide éthoxacétoéthoxacétique

$$CH^2OC^2H^5 - CO - CHOC^2H^5 - C\begin{smallmatrix}O\\OK\end{smallmatrix}$$

En traitant ce sel par l'acide sulfurique pour mettre l'acide en

(1) Ann. Chem., t. CCXLIII, p. 244, et Bull. Soc. ch. (3), t. I, p. 622.
(2) C. R., t. CVII, p. 914 (1888).

liberté, on voit presque aussitôt de l'acide carbonique se dégager et il se forme le composé :

$$CH^2OC^2H^5 - CO - CH^2OC^2H^5$$

que l'on sépare par l'éther et que l'on purifie par distillation fractionnée.

Cet éther est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, à saveur à la fois sucrée et chaude, bouillant à 195°, d'une densité de 0,98 à 17°,8.

Il réduit le réactif cupropotassique et le nitrate d'argent ammoniacal.

En résumé, Lefèvre et Grimaux n'ont pu obtenir à l'état de liberté le composé $CH^2OH - CO - CH^2OH$, qui, d'après eux, aurait possédé très probablement les propriétés d'un sucre fermentescible.

Acide carbacétoxylique. — $COOH - CO - CH^2OH$. — Ce corps peut être considéré comme l'acide monobasique correspondant à la dioxyacétone et est à la fois acétone, alcool et acide.

On l'obtient en traitant l'acide β-chloropropionique par l'oxyde d'argent:

$$C^{O}_{OH} - CH^2 - CH^2Cl + 3Ag^2O = AgCl + 2Ag^2 + H^2O + \begin{array}{l} C^{O}_{OAg} \\ | \\ CO \\ | \\ C^{H^2}_{OH} \end{array}$$

On décompose le sel d'argent par l'hydrogène sulfuré, on traite par l'éther, et ce dernier, par évaporation, abandonne l'acide sous forme d'un sirop épais, jaune, non distillable.

L'hydrogène naissant le convertit en acide glycérique, ce qui a permis d'établir sa formule. Ses sels cristallisent mal, sauf ceux d'argent et de zinc qui sont en aiguilles brillantes.

Propionylcarbinol. — $CH^3 - CH^2 - CO - CH^2OH$. — On ne connaît que l'éther éthylique de cette cétose : $CH^3 - CH^2 - CO - CH^2OC^2H^5$.

Isbert (1) l'a obtenu en chauffant l'éther éthyloxyacétylméthylacétique (2)

$$C^2H^5OCH^2 - CO - CH(CH^3) - C{}^{O}_{OC^2H^5}$$

à 120° en vase clos, avec un excès de solution alcoolique de soude.

Acétylméthylcarbinol. — $CH^3 - CHOH - CO - CH^3$. — En chauffant une solution aqueuse de biacétyle avec de la poudre de zinc et de l'acide sulfurique, Pechmann a obtenu un liquide incolore bouillant à 141-142°, réduisant énergiquement la liqueur de Fehling et répondant à la formule : $CH^3 - CHOH - CO - CH^3$.

Cette cétose se transforme, en présence de certaines substances neutres, telles que le zinc granulé, en un mélange de deux composés solides fusibles l'un vers 127-128°, l'autre vers 96-98°.

Ces deux substances, qui ont la composition de l'acétylméthylcarbinol, reprennent l'état liquide quand on les distille et passent à la distillation comme le produit primitif à 141-142°.

L'acétylméthylcarbinol donne avec la phénylhydrazine une hydrazone fusible à 84°.

$$\begin{array}{l} CH^3C - CHOH - CH^3 \\ \quad \| \\ Az^2HC^6H^5 \end{array}$$

Quand on le chauffe avec un excès de phénylhydrazine, il donne une osazone qui n'est autre que l'osazone du biacétyle :

$$\begin{array}{l} CH^3 - C = Az^2HC^6H^5 \\ \qquad | \\ CH^3 - C = Az^2HC^6H^5 \end{array}$$

Alcool acétylpropylique. — $CH^3 - CO - CH^2 - CH^2 - C{}^{H^2}_{OH}$. — W.-H. Perkin et P.-C. Freer (3), ont obtenu ce corps par l'action de l'acide chlorhydrique, étendu sur l'éther brométhylacétylacétique

---

(1) Ann. Ch., t. CCXXIV, p. 195.
(2) D. C. G., t. XXIII, p. 2431,
(3) D. C. G., t. XIX, p. 2561.

$$CH^3 - CO - CH(CH^2.CH^2Br) - C^{O}_{OC^2H^5} + H^2O =$$
$$CH^3 - CO - CH^2 - CH^2 - CH^2OH + CO^2 + BrH + C^2H^5OH$$

Ces mêmes auteurs l'ont encore préparé en faisant bouillir l'acide acétyltriméthylène carbonique avec une grande quantité d'eau (1).

$$\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COCH^3 \\ C^{O}_{OH} \end{matrix} + H^2O = CH^3 - CO - CH^2 - CH^2 - C^{H^2}_{OH} + CO^2$$

Cette cétose se présente sous la forme d'une huile incolore soluble dans l'eau. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal, mais non les solutions alcalines cuivriques. Elle se combine avec la phénylhydrazine et se transforme en anhydride, sous l'influence de la chaleur.

$$CH^3 - C = CH - CH^2 - CH^2 \quad (\text{C et } CH^2 \text{ terminal reliés par } O)$$

Butylcarbinol. — $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CO - C^{H^2}_{OH}$. — Isbert (2) a obtenu l'éther éthylique de cet alcool acétone, en faisant réagir en vase clos, à 120°, un excès de solution alcoolique de soude avec de l'éther éthoxacétylacétique éthylé.

$$(C^2H^5O) - CH^2 - CO - CH\,(C^2H^5) - CO^2C^2H^5.$$

Acétylacétol. — $CH^3 - CO - CH^2 - CO - C^{H^2}_{OH}$. — En traitant l'acétyl acétone monochloré en solution alcoolique bouillante par l'acétate de sodium sec, M. Combes a obtenu l'éther acétique de cet alcool-dicétone sous la forme d'un liquide incolore, réduisant énergiquement à froid la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

Acétyléthylcarbinol. — $CH^3 - CO - CHOH - C^2H^5$. — Ce corps se

---

(1) Chem. Soc., t. XLI, p. 820.

(2) Ann. chem., t. CCXXXIV, p. 195, et Bull. Soc. ch., t. XLVII, p. 585.

forme par l'hydrogénation de la méthyléthyl-α-dicétone (acétylpropionyle) $CH^3 - CO - CO - C^2H^5$.

Pechmann (1) l'a obtenu en chauffant une solution aqueuse d'acétylpropionyle avec de la poudre de zinc et de l'acide sulfurique.

C'est un liquide bouillant à 152-153° ; il réduit à froid la liqueur de Fehling.

L'acétylcarbinol se combine avec la phénylhydrazine pour donner d'abord un hydrazone liquide

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{\Vert}{C} - CHOH - C^2H^5 \\ \quad\;\; Az^2H - C^6H^5 \end{array}$$

puis l'osazone de la diacétone correspondante, c'est-à-dire l'osazone de l'acétylpropionyle.

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{|}{C} = Az^2H - C^6H^5 \\ C^2H^5 - C = Az^2H - C^6H^5 \end{array}$$

Les homologues supérieurs de l'acétopropionyle donnent également par l'hydrogénation des alcools acétones analogues à l'acétyléthylcarbinol.

Hydracétylacétone. — Claisen (2), après avoir fait observer que les produits de condensation des aldéhydes avec les acétones n'avaient pas été obtenus jusqu'ici à l'état de pureté, indique de les préparer à la température ordinaire en présence d'agents de condensation alcalins (alcalis étendus, carbonate ou cyanure de potassium). Cette méthode lui a permis d'obtenir, avec l'aldéhyde et l'acétone ordinaires, un alcool acétone ayant pour formule $CH^3 - CHOH - CH^2 - CO - CH^3$ et pour lequel il propose le nom d'*hydracétylacétone*.

C'est un liquide d'odeur acétonique piquante, miscible à l'eau, bouillant sans décomposition à 77-78°, sous une pression de 19 millimètres, et dont l'hydrazone fond à 86-87°.

---

(1) D. C. G., t. XXIII, p. 2421.
(2) D. C. G., t. XXV, p. 3164.

Alcool acétonyl-trichloréthylique (Chloral acétone)

$$CCl^3 - CHOH - CH^2 - CO - CH^3$$

W. Kœnigs (1) a obtenu ce composé en chauffant à 100° en tube scellé un mélange d'acétone, de chloral et d'acide acétique cristallisable. C'est un corps jaunâtre cristallin, fusible à 75 - 76°.

Alcool acétylbutylique. — $CH^3 - CO - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$. — Cet alcool acétone se produit quand on traite à chaud l'éther bromopropylacétylacétique par l'acide chlorhydrique étendu. (Lipp) (2).

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO - \underset{\displaystyle |\atop\displaystyle CH^2 - CH^2 - CH^2Br}{CH} - CO^2C^2H^5 + H^2O = \\ CH^3 - CO - \underset{\displaystyle |\atop\displaystyle CH^2 - CH^2 - CH^2OH}{CH^2} + CO^2 + C^2H^5Br \end{array}$$

L'éther bromopropylacétylacétique qui engendre par hydratation cet alcool acétone s'obtient, d'après Lipp, en faisant réagir le bromure de triméthylène sur l'éther acétylacétique sodé. L'alcool acétylbutylique est un liquide incolore, à odeur camphrée, bouillant à 154-155° sous une pression de 718 millimètres.

Méthyléthylacétol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^2H^5}{>}CH - CO - CH^2OH$. — L'éther méthylique de cet acétol s'obtient en faisant agir le méthylate de sodium sur l'éther méthyléthylacétylacétique monochloré [James]. (3).

$$\begin{array}{c} CH^2Cl - CO - C(CH^3 - C^2H^5) - CO^2C^2H^5 + CH^3ONa + H^2O = \\ CO^2 + C^2H^5OH + CH^2(OCH^3) - CO - CH(CH^3 - C^2H^5) \end{array}$$

C'est un liquide bouillant à 132°, il ne se combine pas avec les bisulfites.

---

(1) D. C. G., t. XXV, p. 794.

(2) D. C. G., t. XVIII, p. 3275.

(3) Ann. ch., t. CCXXXI, p. 235 et Bull. Soc. ch., t. XLVI, p. 757.

Acétonyldiméthylcarbinol. — $CH^3 - CO - CH^2 - COH - (CH^3)^2$. — Heintz (1) a montré que ce composé se forme en même temps que de l'oxyde de mésityle lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur la diacétonamine.

Cet alcool acétone peut être considéré comme du triméthylcarbinol dans lequel un groupe CH^3 est remplacé par le groupement acétonyle ($CH^2 - CO - CH^3$).

C'est un liquide incolore, un peu sirupeux, miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Diacétylpinacone. — $(CH^3)^2 = (COH - COH) = (CO - CH^3)^2$. — Ce composé possède une double fonction acétone et une double fonction alcool tertiaire : c'est une pinacone du biacétyle

$$\begin{array}{c} CH^3 - COH - CO - CH^3 \\ | \\ CH^3 - COH - CO - CH^3 \end{array}$$

On l'obtient par hydrogénation *à froid* du biacétyle (Pechmann) (2) en traitant une solution aqueuse de ce corps par de la poudre de zinc et de l'acide sulfurique.

C'est un corps solide, fusible à 96°, soluble dans tous les dissolvants, et qui réduit à froid la liqueur de Fehling.

Benzoylcarbinol (oxyacétophénone). — $C^6H^5 - CO - CH^2OH$. — Staedel et Rügheimer (3) ont constaté la formation de ce corps dans la réaction de l'ammoniaque en solution alcoolique ou éthérée sur le phénylchloracétyle $C^6H^5 - CO - CH^2Cl$. Il a été obtenu également par Hunaeus et Zincke (4) par l'action de l'acide nitrique sur le phénylglycol :

$$C^6H^5 - C^{H}_{OH} - C^{H^2}_{OH}$$

Le meilleur procédé de préparation de ce corps consiste à saponifier

---

(1) Liebig's. Ann., t. CLXIX, p. 114, t. CLXXVIII, p.342.

(2) D. Chem. G., t. XXI, p. 1421, t. XXII, p. 2214.

(3) D. Chem. G. 1876, p. 1758 et Bull. Soc. chim., t. XXVIII, p. 186.

(4) D. Chem. G. 1877, p. 1486 et Bull. Soc. chim., t. XXX, p. 198.

par la soude son éther acétique, obtenu en chauffant avec de l'acétate de potassium une solution alcoolique de bromacétylbenzène (Hunnius) (1).

Le benzoylcarbinol est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le pétrole. Il réduit, même à froid, les solutions alcalines de cuivre, et précipite l'argent de sa solution ammoniacale sous forme de miroir. Bien que ces propriétés réductrices le rapprochent des aldéhydes, on considère ce corps comme un alcool acétone et non comme un alcool aldéhyde ; l'on attribue son pouvoir réducteur énergique au groupe ($CO - CH^2OH$), lequel dans les réactions se dédoublerait en COH et CHOH, agissant à la façon des aldéhydes. Au reste, dans ces actions réductrices, on constate une odeur d'amandes amères qui semble indiquer que le dédoublement du benzoylcarbinol s'effectue suivant la formule

$$C^6H^5 - CO - CH^2OH = C^6H^5 - COH + CH^2O$$

H. Laubmann (2) a obtenu l'hydrazone et l'osazone de cette cétose. La phénylhydrazone

$$C^6H^5 - C \begin{cases} Az^2HC^6H^5 \\ CH^2 \\ \quad OH \end{cases}$$

se sépare sous la forme d'une huile jaune qui ne tarde pas à cristalliser, quand on traite une solution aqueuse bouillante de benzoylcarbinol par du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de sodium. Cette hydrazone se présente en aiguilles fusibles à 112°, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Sa solution alcoolique, chauffée pendant quelques heures au bain-marie avec du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de sodium, laisse déposer par le refroidissement des lamelles jaunes, fusibles à 152°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'éther, la

(1) D. Chem. G., t. X, p. 2006 et Bull. Soc. chim. (2), t. XXX, p. 444.
(2) Ann. Chem., t. CCXLIII, p. 244, et Bull. Soc. chim. (3), t. I, p. 622.

benzine et l'alcool chaud Ce composé cristallisé constitue l'osazone correspondante au benzoylcarbinol.

$$(C^6H^5 - C(Az^2H.C^6H^5) - CH(Az^2HC^6H^5)$$

Alcool phénacétyl-trichloréthylique (*Chloral-acétophénone*). — CCl^3-$CHOH - CH^2 - CO - C^6H^5$. — Il s'obtient en faisant bouillir pendant 20 heures, dans un appareil à reflux, un mélange d'acétylbenzène, de chloral et d'acide acétique cristallisable (W. Kœnigs) (1).

Ce corps fond à 76°-77°; il n'est pas volatil sans décomposition. Chauffé à l'ébullition avec les alcalis dilués, il donne d'abord de l'acide benzoylacrylique $C^6H^5 - CO - CH = CH - CO^2H$, lequel se décompose à son tour en acétylbenzène et acide oxalique.

Alcool benzoylbutylique. — $C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^2 - CH^2 - C{}^{H^2}_{OH}$. — W.-H. Perkin (2) a montré que ce corps prend naissance lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau l'acide phényldéhydrohexone carbonique.

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ / & & \backslash \\ H^2C & & C - C^6H^5 \\ | & & \| \\ H^2C & & C - CO^2H \\ \backslash & & / \\ & CH^2 & \end{array} + H^2O = CO^2 + C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^2 - CH^2 - C{}^{H^2}_{OH}$$

L'alcool benzoylbutylique abandonné dans le vide subit une déshydratation spontanée et se transforme en un anhydride que M. Perkin a désigné sous le nom de *phényldéhydrohexone* (3).

$$C^6H^5 - \underbrace{C = CH - CH^2 - CH^2 - CH^2}_{O}$$

(1) D. Chem. G., t. XXV, p. 795.
(2) Chem. Soc., t. XLI, p. 733.
(3) Chem. Soc., id.

Benzofuroïne. — La constitution de ce corps peut être représentée par une des deux formules suivantes :

$$C^6H^5 - CO - CHOH - C^4H^3O \text{ ou } C^6H^5 - CHOH - CO - C^4H^3O$$

On le prépare en faisant bouillir un mélange de furfurol, d'aldéhyde benzoïque et d'alcool étendu avec du cyanure de potassium [Fischer] (1).

La benzofuroïne fond à 137-139°.

Benzoïne (Phényloxybenzylcétone). — $C^6H^5 - CHOH - CO - C^6H^5$. — Ce corps se forme quand on abandonne l'essence d'amandes amères brute avec de la potasse en solution concentrée.

L'acide cyanhydrique contenu dans l'essence brute intervient nécessairement dans la réaction, comme l'a montré Zinin, qui basa sur ce fait un procédé régulier de préparation de la benzoïne (2). Ce procédé a été modifié par Zuïcke, qui prépare cette substance en chauffant de l'aldéhyde benzoïque pure et exempte d'acide cyanhydrique avec une solution alcoolique faible de cyanure de potassium (3).

La benzoïne se présente en cristaux transparents, très brillants, fusibles à 137°. Elle réduit à froid la liqueur de Fehling.

Di-Méthylbenzoïne (p.-Toluoïne). — $CH^3 - C^6H^4 - CO - CHOH - C^6H^4 - CH^3$. — R. Stierlin (4) a obtenu cet homologue de la benzoïne en chauffant l'aldéhyde p.-méthylbenzoïque avec une solution alcoolique faible de cyanure de potassium. Ce corps constitue des prismes colorés en jaune, fusibles à 88-89°.

α-Oxanthranol. — $C^6H^4 <{CO \atop CHOH}> C^6H^4$. — Ce corps s'obtient par

(1) D. Chem. G., t. XIII, p. 1298.
(2) Ann. der Chem. et Pharm., t. XXXIII, p. 186, et Bull. S. ch., t. VII, p. 260.
(3) Ann. Ch., t. CXCVIII, p. 151.
(4) D. Chem. G., t. XXII, p. 280.

l'hydrogénation de l'anthraquinone, que l'on doit considérer comme une diacétone, comme l'a montré Fittig (1).

On fait réagir à l'ébullition du zinc et de la soude caustique sur de l'anthraquinone préalablement broyée avec le moins possible d'alcool à 50° (Liebermann). (2)

L'α-oxanthranol est un corps d'un jaune clair, il se dissout dans les alcalis en donnant une liqueur colorée fortement en rouge. Il s'oxyde rapidement à l'air en solution alcaline, en régénérant l'anthraquinone.

Liebermann (3) attribue à ce corps la formule $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} COH \\ | \\ COH \end{array} \right\rangle C^6H^4$ qui en fait un bialcool tertiaire.

Anisoïne : C^6H^4 (OCH^3) - CHOH - CO - C^6H^4 (OCH^3). — L'aldéhyde anisique se polymérise et se transforme en anisoïne sous l'influence d'un certain nombre de substances (perchlorure d'étain, protochlorure d'antimoine, acide sulfurique, etc.). Cette transformation de l'aldéhyde anisique s'effectue très facilement quand on place ce corps, en solution alcoolique, en présence d'une petite quantité de cyanure de potassium. C'est sur cette réaction que Bœsler a basé un procédé de préparation permettant d'obtenir l'anisoïne en grande quantité (4). C'est une substance blanche, inodore, fusible à 113° ; elle se colore en rouge avec l'acide sulfurique concentré.

Cuminoïne. — C^9H^{11} - CHOH - CO - C^9H^{11}. — Elle s'obtient par l'action de l'acide azotique sur l'hydrocuminoïne, laquelle se forme quand on traite l'aldéhyde cuminique en solution alcoolique par le zinc et l'acide chlorhydrique.

La cuminoïne, cristallisée dans l'alcool, se présente sous la forme d'aiguilles fusibles à 138° (Raab) (5).

---

(1) D. Chem. G., t. VI, p. 167.
(2) Ann. Chem., t. CCXII, p. 65.
(3) D. Chem. G., t. XVIII, p. 2150.
(4) D. Chem. G., t. XIV, p. 327.
(5) D. Chem. G., 1877, p. 52.

II. Cétoses faisant partie de la classe des corps désignés sous le nom de sucres

Fischer a fait observer, comme nous l'avons vu, que, grâce à l'action de la phénylhydrazine sur les aldoses et à la formation des osazones, on pourra probablement préparer les cétoses correspondant à toutes les aldoses connues ou qui pourront être découvertes.

Mais on ne connaît, jusqu'à ce jour, que les trois fructoses (*d*), (*l*), (*i*), et le sorbinose (*d*).

Si les sucres cétosiques connus sont bien moins nombreux que les aldoses, cela tient d'abord à ce qu'on les trouve plus rarement dans les produits naturels et aussi à ce que, quand on traite une cétose ou une aldose par l'acide cyanhydrique pour avoir un sucre plus riche en carbone, on obtient toujours une aldose.

Fructoses. — La formule des fructoses $CH^2OH - (CHOH)^3 - CO - CH^2OH$ a été établie, comme nous l'avons vu, en s'appuyant sur les faits suivants :

1° Les fructoses traités par l'amalgame de sodium, se transforment en alcools hexatomiques, identiques à ceux fournis par les sucres de raisin correspondants.

2° Par une oxydation ménagée à l'eau de chlore ou de brome, les fructoses ne donnent pas d'acide monobasique correspondant et une oxydation plus énergique les scinde en produits moins riches en carbone.

3° Par l'acide cyanhydrique, les fructoses donnent un nitrile qui, par hydratation, se transforme en acide méthylbutylacétique.

$$\begin{array}{l} C^4H^9 \\ \mid \\ HC - C \lessdot {}^{O}_{OH} \\ \mid \\ CH^3 \end{array}$$

Au point de vue de l'hydrogénation des fructoses, nous avons dit

que cette réaction donne des alcools hexatomiques, identiques à ceux fournis par les sucres de raisin correspondants ; ces alcools sont probablement des mannites. En effet, bien que Meunier (1) ait conclu à la formation de la sorbite, dans l'hydrogénation du glucose, les travaux de Fischer et Hirschberger (2), auxquels il faut joindre ceux de Herzfeld sur le fructose (*l*), et de Hœdick et Tollens (3) sur un mélange de glucose et de galactose provenant de l'interversion du raffinose, semblaient démontrer que l'hydruration des fructoses donne toujours des mannites.

Au reste, si l'on remarque que la sorbite (*d*) est seule bien connue et que l'existence de la sorbite (*l*) vient à peine d'être établie (4), alors que les fructoses (*l*), (*d*), (*i*) donnent facilement, par hydruration, des alcools hexatomiques (*l*), (*d*), (*i*), il semble rationnel d'admettre que ces alcools hexatomiques correspondant aux fructoses sont des mannites et non des sorbites, ou un mélange des deux.

En effet, Fischer (5), en étudiant la réduction du fructose (*l*) par l'amalgame de sodium, a obtenu un mélange à parties à peu près égales de mannite (*l*) et de sorbite (*d*), et ce résultat était facile à prévoir, comme le fait observer l'auteur, attendu que, par suite de la transformation du fructose (*l*) en alcool hexatomique, le carbone du carbonyle devient asymétrique ; on a, dès lors, le droit d'admettre que dans l'hydruration des fructoses il doit se former simultanément deux isomères stéréochimiques.

Les fructoses donnant, par l'action de la phénylhydrazine, les mêmes osazones que les glucoses, nous n'avons pas à revenir sur ces corps, qui ont été étudiés au sujet de ces derniers.

---

(1) C. R., t. CXI, p. 49.

(2) D. C. G., t. XXII, p. 365-1155

(3) Liebig. Ann. Ch., t. CCXXXVIII, p. 308, et Bull. Soc. chim., t. XLIX, p. 495.

(4) D. C. G., t. XXIV, p. 528.

(5) D. C. G., t. XXIII, p. 3684 et 2114.

On connaît les trois fructoses (*d*) (*l*) (*i*); ces corps ont été obtenus, comme nous l'avons vu, en partant des acides mannonique et arabinose carbonique, ou de leurs lactones.

Les trois fructoses (*d*), (*l*), (*i*) présentent entre eux les plus grandes analogies et ne diffèrent que par leur action sur la lumière polarisée.

Le plus important de ces trois fructoses est le fructose (*l*), désigné autrefois sous le nom de lévulose.

Ce fructose (*l*), désigné aussi sous le nom de sucre incristallisable, a été obtenu pour la première fois à l'état cristallisé par Jungfleisch et Lefranc (1) qui ont montré que le corps fourni par l'inuline est identique à celui que l'on retire du sucre interverti.

Le fructose (*l*) cristallise en aiguilles incolores, fines et soyeuses, rayonnant généralement autour d'un point central et formant des groupes sphériques. Jungfleisch et Grimbert (2) ont fait voir que le pouvoir rotatoire de ce corps varie très rapidement avec la température et avec le temps ; à 15° son pouvoir rotatoire est de 106°.

Le fructose (*l*) présente les mêmes réactions que le glucose (*d*) ; il réduit comme lui le réactif cupropotassique et les sels de bismuth et fermente sous l'influence de la levûre de bière.

L'acide lévulose carbonique ou fructose carbonique, traité par l'hydrogène naissant, fournit un sucre désigné sous le nom de *fructoheptose*, mais qui n'est encore qu'incomplètement étudié (3).

Sorbinose ou *sorbine*. — Vincent et Delachanal (4) ont montré que l'hydrogénation de la sorbine, en solution alcaline, donnait naissance à l'alcool hexatomique extrait des fruits de rosacées et désigné sous le nom de *sorbite*.

Voulant repasser de la sorbite au sorbinose, les mêmes chimistes ont

(1) C. R., t. XCIII, p. 547.
(2) C. R., t. CVII, p. 390.
(3) D. C. G., t. XXIII, p. 930.
(4) C. R., t. CXI, p. 51.

oxydé la sorbite par l'acide nitrique ; ils ont ainsi obtenu un produit possédant les propriétés des glucoses et donnant avec la phénylhydrazine une osazone ayant les caractères de la phénylglucosazone.

Seulement comme les glucoses et les fructoses donnent les mêmes glucosazones, Vincent et Delachanal n'ont pu établir, par leurs expériences, la nature aldéhydique ou acétonique du sorbinose.

Kiliani et Scheibler (1), après avoir constaté que l'action de l'acide cyanhydrique ne peut servir à établir la constitution du sorbinose, à cause du peu de stabilité du nitrile qui prend naissance, traitèrent le sorbinose par l'acide nitrique et reconnurent qu'il se forme de l'acide trioxyglutarique normal, ce qui démontre que le sorbinose contient cinq atomes de carbone en chaîne linéaire.

Si l'on remarque, d'autre part, que le sorbinose n'est pas oxydé par le brome en solution alcaline, bien qu'il réduise le réactif cupropotassique à la façon des autres glucoses, on est amené à admettre qu'il contient la fonction acétone.

Kiliani et Scheibler placent la fonction acétone en α et attribuent par suite au sorbinose la même formule de constitution qu'aux fructoses

$$CH^2OH - (CHOH)^3\text{-}CO - C\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{OH}$$

La sorbine ou sorbinose fournit par la phénylhydrazine une osazone identique à celle du glucose et, comme lui, donne de la sorbite par hydrogénation.

POLYHEXOSES DONNANT DES CÉTOSES PAR HYDROGÉNATION

On n'a pas obtenu jusqu'ici de polyhexoses possédant des groupements acétoniques et l'on n'en connaît qu'un petit nombre donnant des cétoses par hydrogénation ; ce sont :

Le *sucre de canne* ou *saccharose;* c'est un hexobiose qui se dédouble

---

(1) D. C. G., t. XXI, p. 3276.

par hydratation en une molécule de fructose (*l*) et une molécule de glucose (*d*).

Le *raffinose* ou *mélitriose*, qui est un hexotriose se dédoublant par une hydratation faible en mélibiose et fructose. Le mélibiose hydraté donne, à son tour, du dextrose et du galactose ; de telle sorte que le raffinose bouilli longtemps avec de l'acide sulfurique se scinde en trois glucoses d'espèces différentes : le fructose ordinaire (*l*), le glucose (*d*) et le galactose.

Le *stachyose*, qui est un hexohexose.

Les travaux de A. de Planta et E. Schulze (1) ont montré que l'hydrate de carbone retiré du *Stachys tuberifera* se dédouble en galactose, glucose et fructose (*l*) par une ébullition avec les acides minéraux étendus.

La quantité de galactose fournie par l'inversion du stachyose a conduit les auteurs à admettre que ce composé résulte de l'union de trois molécules de galactose à deux molécules de glucose (*d*) et une de fructose (*l*) ou à deux molécules de fructose (*l*) et une de glucose (*d*). Le stachyose aurait dès lors pour formule $C^{36}H^{64}O^{32}$; mais quelques essais cryoscopiques semblent conduire à un poids moléculaire deux fois moins élevé.

L'*Hélianthénine* répondant à la formule $12C^6H^{10}O^5,3H^2O$ et la *synanthrine* $8(C^6H^{10}O^5),H^2O$ extraites par Tanret (2) des tubercules de topinambour, sont l'une et l'autre lévogyres et se dédoublent par hydratation en fructose (*l*) et glucose (*d*) qui ont pu être séparés à l'état cristallisé.

Nous avons déjà étudié, avec les aldoses, les polyglucoses possédant des propriétés aldéhydiques et tous les caractères des sucres réducteurs ; les autres polyaldoses ou polycétoses rentrent dans notre étude par ce fait que leur hydratation fournit des aldoses et des cétoses.

---

(1) D. C. G., t. XXIV., p. 2705.
(2) C. R., t. CXVII, p. 50.

Aldocétoses ou Osones de Fischer.

Nous avons déjà vu, au sujet de l'action de la phénylhydrazine en solution acétique sur les aldoses ou les cétoses, qu'il se formait d'abord une hydrazone grâce à l'action de la phénylhydrazine sur le groupement aldéhydique ou acétonique, et que, si la phénylhydrazine agissait plus longuement et à chaud, le groupe alcoolique voisin du groupe aldéhydique subissait une oxydation particulière et donnait également un dérivé hydrazinique.

Les dérivés glucohydraziniques obtenus comme il vient d'être dit, possédant deux groupes hydraziniques substitués voisins, portent le nom d'*osazones*.

Fischer a pu réussir à séparer la phénylhydrazine des osazones gluconiques, en traitant celles-ci par l'acide chlorhydrique, et a isolé ainsi les aldéhydes acétones qui leur correspondent. Ces corps ont pour formule générale :

$$CH^2OH - (CHOH)^3 - CO - CHO = C^6H^{10}O^6$$

Les hexobioses à caractère glucosique donnent également des osazones, et l'aldocétose qui leur correspond a pour formule générale :

$$C^{12}H^{20}O^{11}$$

Les aldocétoses, préparées comme il vient d'être dit, renferment un excès d'oxygène par rapport à l'hydrogène et avaient été pour ce motif désignées tout d'abord sous le nom de *sucres à excès d'oxygène* (oxyglucose, oxylactose, etc.) ; plus tard, Fischer les appela des *osones ;* mais il nous paraît plus rationnel de les désigner sous le nom d'*aldocétoses*.

Le caractère le plus important de ces composés est de reproduire immédiatement à froid et par la seule addition d'acétate de phénylhydrazine, l'osazone d'où ils proviennent.

Nous rappellerons en passant que l'osazone obtenue est la même, quel que soit le caractère aldéhydique ou acétonique du sucre primitif.

Traitées par l'hydrogène naissant, fourni par la poudre de zinc et l'acide acétique, les aldocétoses ou osones donnent toujours comme nous l'avons vu, une cétose, la partie aldéhydique s'hydrurant seule, et il est impossible d'obtenir le glucose ou le mannose à l'aide de leurs osazones.

L'on ne connaît pas, actuellement, de composé naturel ayant la constitution des osones de Fischer, et nous avons déjà indiqué au sujet des aldoses ou des cétoses les propriétés des corps les plus importants de ce groupe, obtenus par synthèse.

Dérivés sulfurés des cétoses

On n'a pas étudié, jusqu'à ce jour, les alcools acétones dans lesquels l'oxygène est remplacé en partie ou en totalité par du soufre.

En 1883, Spring (1) a indiqué le mode de préparation et les propriétés de la duplothiacétone et de l'oxythiacétone ; mais ces corps résultent, d'après l'auteur, de la polymérisation de la thiacétone ou de la combinaison moléculaire d'une molécule de thiacétone et d'une molécule d'acétone ordinaire ; ils ne présentent donc pas la constitution des alcools acétones sulfurés.

SUCRES A MOLÉCULE COMPLEXE

(Saccharoses. — Dextrines. — Amidons. — Celluloses. — Gommes.)

Nous avons vu que certaines polyaldoses ou polycétoses désignées sous le nom de *saccharoses*, telles que le maltose, le lactose, etc., avaient tous les caractères des sucres réducteurs et s'unissaient à la phénylhydrazine comme les aldoses et les cétoses. La présence d'un groupement aldéhydique ou acétonique dans ces corps ne nous paraissant pas douteuse, nous les avons étudiés avec les aldoses ou les cétoses proprement dites.

Bien que dérivant des glucoses par déshydratation, ainsi que le

(1) Bull. Soc. ch., t. XL, p. 66.

montrent leur transformation en plusieurs molécules de glucose par absorption d'eau et la synthèse de quelques-uns d'entre eux par déshydratation des glucoses, les autres polyglucoses n'ont pas une constitution bien connue, et rien ne permet, jusqu'à ce jour, de préjuger de la manière dont les molécules de glucose sont unies dans leur molécule.

Cependant, comme le fait observer Berthelot, les saccharoses ne se produisent pas généralement par union pure et simple des glucoses qu'on en retire par interversion. On en voit une preuve dans l'impossibilité où l'on est d'unir le glucose au lévulose pour obtenir le sucre de canne, et aussi dans l'absence complète de toute propriété réductrice dans le sucre.

D'après Maquenne (1), la plupart des saccharoses sont des corps à chaine fermée, dont l'anneau s'ouvre, quand on les intervertit, en deux points différents de ceux où la jonction s'était faite.

Ce fait expliquerait la stabilité relative des saccharoses et les transformations moléculaires que certains subissent lorsqu'au moyen de la chaux on les transforme en saccharines.

Après les saccharoses se placent, dérivant encore des aldoses et des cétoses, les dextrines, corps solubles dans l'eau, mais gommeux, incristallisables et généralement impropres à être séparés les uns des autres et à être obtenus purs.

Ces corps, comme les précédents, paraissent résulter, comme Berthelot l'a fait remarquer depuis longtemps, de la condensation de plusieurs molécules de glucose et donnent facilement celui-ci par simple hydratation ; mais leur poids moléculaire est inconnu et on les représente par la formule générale ($C^6H^{10}O^5$)^n.

Des expériences faites par Maquenne sur la détermination de la température de congélation de quelques solutions de dextrine, l'ont conduit à des nombres qui variaient considérablement avec la provenance

---

(1) La Constitution des sucres : Conférences faites à la Soc. de Ch. 1887-1888, p. 245.

de l'amidon qui avait servi à préparer ces dextrines, ce qui conduit cet auteur à admettre l'existence d'un très grand nombre de dextrines (1).

Les amidons, les celluloses et les gommes fournissent, comme les dextrines, des glucoses par hydratation et leur formule empirique est aussi ($C^6H^{10}O^5$)^n. Mais ces corps sont encore plus difficiles à obtenir à l'état de pureté que les dextrines, et leur molécule est tellement complexe que nous n'avons aucune indication sur sa constitution.

Tel est l'exposé de nos connaissances actuelles sur les aldéhydes alcools et les acétones alcools. Il existe encore, comme nous l'avons vu, de nombreuses lacunes dans l'état de nos connaissances sur les composés de cet ordre considérés comme sucres ; mais la voie est largement tracée et nous ne doutons pas qu'avant peu toutes les séries de sucres que l'on peut prévoir et dont on a obtenu généralement quelques termes ne soient parfaitement connues.

---

(1) La Constitution des sucres : Conférences faites à la Soc. de Ch. 1887-1888, p. 246.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LES INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

C. R.	Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.
A. C. P	Annales de Chimie et de Physique.
R. C. P. et A	Répertoire de Chimie pure et appliquée.
B. S. C	Bulletin de la Société Chimique de Paris.
J. P. C	Journal de pharmacie et de chimie.
B. d. c. G.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
A. d. C. u. P. ou L. A. C.	Annalen der Chemie und Pharmacie.
J. f. p. C.	Journal fur praktiche Chemie.
M. f. C	Monatshefte fur Chemie.
C. S	Journal of Chemical Society.

A

ACH. — Sur l'anhydride de l'acide phénylhydrazone lévulique, B. S. C. (3), t. III, p. 623, et L. A. C., t. CCLIII, p. 44-575.

ALDRIDGE. — Sur le sucre de raisin dans le blanc d'œuf, J. P. C. (3) t. XV, p. 366 et A. d. C. u. P., t. LXXIII, p. 322.

ALEKINE. — Anhydride de la mannite, préparation de la mannitose, B. S. C., t. XLII, p. 328.

— Recherches sur le mélézitose, A. C. P. (6), t. XVIII, p. 532.

— Sur le mélézitose, B. S. C., t. XLVI, p. 824.

ALLEN et TOLLENS. — Sur l'acide xylonique, B. S. C. (3), t. VIII, p. 111 et L. A. C., t. CCLX, p. 306.

— Note sur le xylose, B. d. c. G., t. XXIII, p. 137.

— Sur les réactions du xylose et de l'arabinose, B. S. C. (3), t. VI, p. 161.

ANGELI ANGELO. — Action de l'acide nitrique sur l'acétonylacétone, B. d. c. G., t. XXIV, p. 1305.

— et CHIUSSI. — Action de l'acide iodique sur l'acide lévulique, B. d. c. G., t. XXV, p. 2205.

B

BACKHAUS. — Recherches sur la mannite, J. P. C. (3), t. XXXVIII, p. 313 et Neues Repertoire fur Pharmac., t. IX, p. 291.

BEYER. — Sur les modifications polymériques de l'aldéhyde, B. d. c. G., t. IV, p. 67.

BALLAND. — Sucre de l'agave, J. P. C. (4), t. XXV, p. 97.

BALLO. — Sur l'acide arabinique, B. d. c. G., t. XXII, p. 750.

BARRESWILL. — Sur la dissolution du carbonate de chaux dans les saccharates, J. P. C. (3), t. XIX, p. 330.

BAUER. — Sur l'acide arabonique et sur le sucre obtenu au moyen de la lichénine, B. S. C. (3), t. XLVI, p. 682, et J. f. p. C., t. XXXIV, p. 46-51.

— Sucre provenant de l'agar-agar ; nouvel acide dérivé de l'arabinose. Essai de classification des hydrates de carbone d'après les sucres qu'on peut en dériver, B. S. C., t. XLIV, p. 331 et J. f. p. C., t. XXX, p. 367-389.

— Classification des sucres, B. d. c. G., t. XVIII, p. 114.

— Sur un sucre produit au moyen du sucre de laminaria, B. d. c. G., t. XXII, p. 618.

BÉCHAMP. — Influence que l'eau pure ou chargée de sels exerce à froid sur le sucre de canne. — Du rôle des moisissures et de l'action de quelques sels dans la transformation de ce composé, C. R., t. LVIII, p. 321-385.

— Note sur l'influence que l'eau pure et certaines dissolutions salines exercent sur le sucre de canne, C. R., t. XL, p. 436.

BELA DE BITTO. — Sur le nitro-prussiate de soude comme réactif des aldéhydes et des acétones, B. S. C. (3), t. X, p. 425 et L. A. C., t. CCLXVII, p. 372.

BELL. — Sur l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide saccharique et sur les substances sucrées, B. d. c. G., t. XII, p. 1271.

BENEDIKT. — Sur le sucrate de chaux monobasique, B. d. c. G., t. VI, p. 413.

BERLIOZ et TRILLAT. — Sur les propriétés des vapeurs du formol ou aldéhyde formique, C. R., t. CXV, p. 290.

BERTAGNINI. — Sur la phillyrine, A. C. P. (3), t. XLIII, p. 351.

BERTHELOT. — Sur les combinaisons de l'acide tartrique avec les matières sucrées, A. C. P. (3), t. LIV, p. 74.

— Sur la fermentation alcoolique, A. C. P. (3), t. L, p. 322.

— Sur le mélézitose, J. P. C. (3), t. XXXIII, p. 292.

Berthelot. — Sur le mélézitose et sur la constitution des sucres isomères du sucre de canne, A. C. P. (3), t. xii, p. 437.

— Faits pour servir à l'histoire du raffinose, C. R., t. cix, p. 548.

— Remarques sur les saccharoses, J. P. C., (3), t. i, p. 117.

— Sur les saccharoses, J. P. C., (3), t. ii, p. 200.

— Note sur la solubilité de la chaux dans les dissolutions aqueuses de sucre de canne, de mannite et de glycérine, A. C. P. (3), t. xlvi, p. 173.

— Sur quelques matières sucrées, mélitose, eucaline, pinite, mannes, A. C. P. (3), t. xlvi, p. 66.

— Transformation de la mannite et de la glycérine en sucre proprement dit, A. C. P. (3), t. l, p. 369.

— Sur la transformation en sucre de divers principes immédiats contenus dans les tissus des animaux invertébrés, C. R., t. xlvii, p. 227.

— Nouvelles recherches sur les corps analogues au sucre de canne, A. C. P. (3), t. lv, p. 269.

— Recherches sur les sucres, C. R., t. ciii, p. 533, et J. P. C. (5), t. xiv, p. 401.

— Faits pour servir à l'histoire chimique des sucres, A. C. P. (6), t. xix, p. 500.

— Sur les combinaisons neutres des matières sucrées avec les acides, C. R., t. xli, p. 452.

— Sur les combinaisons des sucres avec les acides ou saccharides, A. C. P. (3), t. lx, p. 93.

— Sur les principes sucrés (Leçons faites à la Société de chimie de Paris, pages 183, 220, 261, 275, 309).

— et Buignet. — Recherches sur la maturation des fruits, C. R., t. li, p. 1094.

— et Luca (de). — Recherches sur le sucre formé par la matière glycogène hépatique, C. R., t. xlix, p. 213.

— et Matignon. — Recherches sur quelques principes sucrés, C. R., t. cxi, p. 11, et A. C. P. (6), t. xxi, p. 409.

— et Vieille. — Chaleur de combustion et de formation des sucres, hydrates de carbone et alcools polyatomiques congénères, B. S. C., t. xlvii, p. 867, et A. C. P. (6), t. x, p. 455.

Bertrand. — Sur quelques réactions colorées des hydrates de carbone, B. S. C. (3), t. vi, p. 259.

— Sur la constitution de la xylite et du xylose, B. S. C. (3), t. v, p. 740.

— Recherches sur quelques dérivés du xylose, B. S. C. (3), t. v, p. 554.

— Détermination spécifique du xylose, B. S. C. (3), t. vii, p. 499.

Beythien et Parcus. — Formation de l'acide lactique par le raffinose et le sac-

charose avec l'aide des bases, B. S. C. (3), t. IV, p. 58, et L. A. C., t. CCLV, p. 222-228.

BEYTHIEN et TOLLENS. — Action de la phénylhydrazine sur le raffinose interverti, B. S. C. (3), t. IV, p. 57, et L. A. C., t. CCLV, p. 214.

— Combinaisons du raffinose avec les bases, B. d. c. G., t. XXII, p. 1047.

BIELER et TOLLENS. — Sur le fucusol, B. d. c. G., t. XXII, p. 3063.

BIGINELLI. — Action de l'éther acétylacétique sur le glucose en présence de l'ammoniaque alcoolique, B. S. C. (3), t. X, p. 41.

BIOT. — Sur un caractère optique, à l'aide duquel on reconnaît immédiatement les sucs végétaux qui peuvent donner des sucres analogues au sucre de canne et ceux qui ne peuvent donner que du sucre analogue au sucre de raisin, A. C. P. (2), t. LII, p. 58.

— Sur l'emploi des propriétés optiques pour l'analyse quantitative des solutions qui contiennent des substances douées du pouvoir rotatoire, C. R., t. XV, p. 619.

— Sur le degré de précision des caractères optiques dans leur application à l'analyse des matières sucrées et dans leur emploi comme caractère distinctif des corps, C. R., t. XV, p. 693.

BIOT et PASTEUR. — Observations optiques sur la populine et la salicine artificielles, C. R., t. XXXIV, p. 606.

BLADIN. — Sur les phénomènes de condensation produits par la dicyanophénylhydrazine sur les aldéhydes, B. d. c. G., t. XXV, p. 183.

BLOCK et KRECKELER. — Sur les acides obtenus par addition de l'acide cyanhydrique à l'acide lévulique ; l'acide γ méthylhydroxyglutarique et l'acide méthylglutolactonique, B. S. C., t. XLIX, p. 494, et L. A. C., t. CCXXXVIII, p. 287-301.

BLOCK et TOLLENS. — Sur l'acide méthylhydroxyglutarique et l'acide lactonique correspondant, B. d. c. G., t. XIX, p. 706.

— Sur quelques sels de l'acide lévulique B. S. C., t. XLIX, p. 494 et L. A. C., t. CCXXXVIII, p. 30.

BOBIERRE. — Sur la solubilité du phosphate de chaux dans le sucrate de chaux C. R., t. XXXII, p. 859.

BODENBENDER. — Action de la mannite sur la solution alcaline d'oxyde de cuivre, B. d. c. G., t. I, p. 136.

BOIVIN et LOISEAU. — Sur les sucrates de chaux, C. R., t. LX, p. 164.

— Sur les sucrates de plomb, C. R., t. LX, p. 454.

— Combinaisons nouvelles du sucre et de la chaux, B. S. C., t. XI, p. 345.

BOLLEY. — Sur la saponine et la sénégrine, J. P. C. (3), t. XXVI, p. 158, et A. d. C. u. P., t. XC, p. 211.

BONNANS et DENIGÈS. — Pouvoir rotatoire et pouvoir réducteur de la lactose, J. P. C. (5), t. XVII, p. 363-411.

BOSLER. — Sur la cuminoïne et l'anisoïne, B. d. c. G., t. XIV, p. 323.

BOUCHARDAT. — Recherches sur la dulcite et les sucres en général, A. C. P., (4), t. XXVII, p. 68.

— Ethers acétiques de la dulcite, J. P. C. (4), t. XV, p. 375.

— Dulcite, sa combinaison avec les hydracides, J. P. C. (4), t. XV, p. 440.

— Sur la reproduction artificielle de la dulcite, B. S. C., t. XV, p. 21.

— De la transformation des glucoses en alcools mono et hexatomiques, C. R., t. LXXIII, p. 1008.

— Mannite et ses combinaisons, J. P. C. (4), t. XVII, p. 127.

— Sur le pouvoir rotatoire spécifique de la mannite, C. R., t. LXXX, p. 120.

— Etudes sur la mannite, A. C. P. (5), t. VI, p. 100-135.

— Sur la fermentation saccharique ou glucosique, A. C. P. (3), t. XIV, p. 61.

— Relations entre le sucre et l'acide tartrique, J. P. C. (3), t. XV, p. 440.

— Sur la présence du sucre de lait dans un suc végétal, B. S. C., t. XVI, p. 36.

BOURQUELOT. — Sur un nouveau ferment soluble dédoublant la tréhalose en glucose, C. R., t. CXVI, p. 826.

— Préparation du galactose, J. P. C. (5), t. XIII, p. 51.

— Sur la fermentation alcoolique du galactose, C. R., t. CVI, p. 283.

— Inulase et fermentation alcoolique indirecte de l'inuline, C. R., t. CXVI, p. 1143.

— Recherches sur les matières sucrées de quelques espèces de champignons, C. R., t. CVIII, p. 568.

— Sur la composition et la fermentation du sucre interverti, C. R., t. CI, p. 68-958.

— Recherches sur la fermentation alcoolique d'un mélange de deux sucres, A. C. P. (6), t. IX, p. 245.

— Les matières sucrées chez les champignons, C. R., t. CXI, p. 578.

BOUSSINGAULT. — Sur la sorbite, matière sucrée analogue à la mannite, trouvée dans le jus des baies du sorbier des oiseleurs, A. C. P., (4), t. XXVI, p. 376.

— Matière sucrée apparue sur les feuilles du tilleul, J. P. C., (4), t. XV, p. 214.

— Sur la matière sucrée contenue dans les pétales de fleurs, A. C. P., (5), t. XI, p. 130.

Boussingault. — Sur les matières sucrées contenues dans le fruit du caféier, J. P. C., (5), t. II, p. 465.

Boutlerow. — Sur la formation synthétique d'une substance sucrée, C. R., t. LIII, p. 145.

Boutroux. — Sur une fermentation acide du glucose, C. R., t. CII, p. 924.

— Sur l'acide gluconique, C. R., t. CVII, p. 369.

— Sur l'acide oxygluconique, C. R., t. CXI, p. 185.

— — A. P. C., (6), t. XXI, p. 565.

Braconnot. — Examen chimique de l'écorce de tremble ; de la présence d'une quantité remarquable de salicine dans plusieurs espèces de peupliers ; nouveau principe immédiat, la populine. A. P. C., (2), t. XLIV, p. 296.

— De la transformation de plusieurs substances végétales en un principe nouveau, A. C. P. (2), t. LII, p. 290.

— Analyse des glands suivie de considérations sur la présence du sucre de lait dans les végétaux, A. P. C., (3), t. XXVII, p. 392.

Bredt. — Sur l'acide acétyllévulique et sur la constitution des acides γ acétoniques, B. S. C., (3), t. IV, p. 678 et L. A. C., t. CCLVI, p. 314-340.

Brown et Morris. — Note sur l'identité du cérébrose et du galactose, C. S., t. LVII, p. 57.

— Détermination du poids moléculaire des hydrates de carbone, B. S. C., (3), t. IV, p. 731 et C. S., t. LV, p. 462.

— Sur la lévosine, nouveau principe immédiat des céréales, J. P. C., (5), t. XXIII, p. 217.

Bruylants. — La saccharine, J. P. C., (5), t. XVIII, p. 292.

Buchner. — Acide glutaconique, B. d. c. G., t. XXIII, p. 706.

— Sur la rhamnoxanthine, J. P. C., (3), t. XXIV, p. 293.

Buignet. — Recherches sur la matière sucrée contenue dans les fruits acides, son origine, sa nature et ses transformations, C. R., t. LI, p. 894.

Bussy. — Recherches chimiques sur une racine connue dans le commerce sous le nom de saponaire d'Egypte, A. C. P., (2), t. LI, p. 390.

C

Carey Lea. — Sur le nitroglucose, B. S. C., t. X, p. 415.

Carlet. — Recherches sur les produits d'oxydation de la dulcine par l'acide nitrique ; production de l'acide racémique artificiel, C. R., t. LI, p. 137.

CASSELMANN. — Sur la franguline, J. P. C., (3), t. XXXIII, p. 79, et A. d. C u. P., t. CIV, p. 77.

CAZENEUVE et LINOSSIER. — Sur une prétendue synthèse de la saccharose, J. P. C., (5), t. XI, p. 428.

CHALMOT (de). — Pentosanes dans les plantes, B. S. C., (3), t. X, p. 1035.

— et TOLLENS. — Détermination quantitative des pentaglucoses dans les végétaux, B. d. c. G., t. XXIV, p. 694.

CHAMPION. — Sur la dambosite et le dambose nitré, C. R., t. LXXIII, p. 114.

CHAPOTEAUT. — Sur un glucoside du boldo, C. R., t. XCVIII, p. 1052.

CLAASSEN. — Sur l'arbutine, J. P. C. (5), t. XIII, p. 277 et American journal of Pharm., juillet 1885.

CLAISEN. — Sur les dérivés de condensation de l'acétone, B. S. C., t. XXVI, p. 171 et A. d. C. u. P., t. CLXXX, p. 1.

COLLEY. — Action des haloïdes libres et de quelques chlorures sur le glucose, C. R., t. LXX, p. 401.

COMBES. — Sur quelques dérivés de l'acétylacétone, C. R., t. CXI, p. 272.

— Sur l'éther acétique du diacétylcarbinol, C. R., t. CXI, p. 421.

— et LEBEL. — Sur l'alcool hexylique secondaire de la mannite, B. S. C. (3), t. VII, p. 551.

COMMAILLE. — Hydrates de carbone solubles dans les sucs de melon et de pastèque, J. P. C. (4), t. IX, p. 161.

CONRAD. — Sur l'acide isoarabique, B. d. c. G., t. XXV, p. 2446.

— Action des acides étendus sur le sucre de raisin et de fruit, B. d. c. G., t. XIX, p. 2569.

— Sur la décomposition du sucre de lait par l'acide chlorhydrique étendu, B. d. c. G., t. XIX, p. 2575.

— et GUTHZEIT. — Sur le dédoublement du sucre à chaud par les acides dilués, B. d. c. G., t. XVIII, p. 439.

CREYDT. — Raffinose ou mélitose et sa détermination quantitative, B. d. c. G., t. XIX, p. 3115.

CROSSLEY. — Propriétés optiques de la dulcite et ses dérivés, B. d. c. G., t. XXV, p. 2564.

D

DAFERT. — Formation de mannite à l'aide du glucose et du lévulose, B. d. c. G., t. XVII, p. 227.

— Sur les produits d'oxydation de la mannite par le permanganate de potasse, B. d. c. G., t. XIX, p. 911.

Dalmon. — Etude sur la busserole et l'arbutine, J. P. C. (5), t. xi, p. 419.

Dehérain et Maquenne. — Sur les produits de la fermentation du sucre de canne par la terre arable, C. R., t. xcvii, p. 803.

Demole. — Synthèse partielle du sucre de lait et contribution pour la synthèse du sucre de canne, B. S. C., t. xxxii, p. 489.

Denaro et Sceichilone. — Sur la mannitine, nouvel alcaloïde obtenu avec la mannite, J. P. C. (5), t. vii, p. 311 et Gazzetta Chimica italiana, 1882, t. xii.

Dessaignes. — Régénération de la mannite et de la quercite aux dépens de la nitromannite et de la nitroquercite, C. R., t. xxxiii, p. 462.

Dœbner. — Synthèse des oxyacétones, B. d. c. G., t. x, p. 1968 et t. xi, p. 2268.

— et Wolff. — Synthèse des oxyacétones, B. d. c. G., t. xii, p. 661.

Dubrunfaut. — Note sur les glucoses, C. R., t. xxv, p. 308.

— Méthode de préparation du lévulose et du sucre interverti, J. P. C. (4), t. xi, p. 394.

— Note sur la saccharimétrie, C. R., t. xxxii, p. 249.

— Note sur les sucrates insolubles et sur leur application à la fabrication du sucre incristallisable, C. R., t. xxxii, p. 498.

— Note sur le sucre de lait, C. R., t. xlii, p. 228.

— Note sur la formation du sucre cristallisable dans l'*Helianthus tuberosus*, J. P. C. (4), t. v, p. 441.

Ducat. — Etude sur le sucre et l'alcool du topinambour, C. R., t. cv, p. 402.

Dull. — Sur quelques dérivés de l'acide lévulose carbonique, B. d. c. G., t. xxiv, p. 348.

Dupuy. — Les glucosides, J. P. C. (5), t. xxiv, p. 283.

E

Easterfield. — Oxydation de la mannite par l'acide nitrique, acide δ mannosaccharique, B. S. C. (3), t. viii, p. 974 et C. S., t. lix, p. 306.

Eichler. — Sur la mélampyrite, J. P. C. (3), t. xxxvi, p. 153 et Neues Repertoire für Pharm., t. vii, p. 529.

Ekstrand et Johanson. — Recherches sur les hydrates de carbone, B. S. C., t. xlix, p. 971.

Erdmann. — Transformation des acides lactoniques en lactones, action de l'éthylate de sodium sur l'isocaprolactone, B. S. C., t. xlvi, p. 898.

— Sur la condensation de l'acide lévulique avec les aldéhydes, B. d. c. G., t. xxiv, p. 3201.

Erdmann. — Sur les divers états du sucre de lait anhydre, B. d. c. G., t. xiii, p. 2180.

— et Tollens. — Sur quelques réactions des sucres, B. d. c. G., t. xviii, p. 1333.

Erwig et Kœnigs. — Note sur le pentacétyldextrose, B. d. c. G., t. xxii, p. 1464.

— Note sur le pentacétyllévulose, B. d. c. G., t. xxiii, p. 672.

Eykman. — Sur les phénomènes cryoscopiques présentés par les solutions de saccharose, B. d. c. G., t. xxiv, p. 1783.

F

Farnsteiner. — Action des sels organiques sur le pouvoir rotatoire du sucre de canne, B. d. c. G., t. xxiii, p. 3570.

Fauconnier. — Action de l'acide formique sur la mannite et la mannitane, B. S. C., t. xli, p. 194 et C. R., t. c, p. 914.

— Sur le second anhydride de la mannite, C. R., t. xcv, p. 991 et B. S. C., t. xli, p. 119.

Favre. — Recherches sur la mannite, A. C. P. (3), t. xi, p. 76.

Feltz. — Action du sucre cristallisable sur le réactif cupro-tartrique, C. R., t. lxxv, p. 960.

Fischer. — Sur l'adonite, une nouvelle pentite, B. d. c. G., t. xxvi, p. 633.

— Nouvel isomère de l'acide galactonique et de l'acide mucique, B. d. c. G., t. xxiv, p. 3622.

— Sur l'isoglucosamine, B. d. c. G., t. xix, p. 1920.

— Sur un nouveau glucobiose, B. d. c. G., t. xxiv, p. 3687.

— Sur la configuration du glucose et de ses isomères, B. d. c. G., t. xxiv, p. 1836.

— Sur les isomères optiques du glucose, de l'acide gluconique et l'acide saccharique, B. d. c. G., t. xxiii, p. 2611.

— Sur les glucosides de l'alcool, B. d. c. G., t. xxvi, p. 2400.

— Synthèse d'un nouveau glucobiose, B. d. c. G., t. xxiii, p. 3687.

— Sur les espèces sucrées dérivées du glucose et plus riches que lui en carbone, B. S. C. (3), t. x, p. 472 et L. A. C., t. cclxx, p. 64-107.

— Sur les hydrazones, B. d. c. G., t. xxi, p. 984.

— Réduction du lévulose (fructose), B. d. c. G., t. xxiii, p. 3684.

— Sur les acides mannosacchariques, B. d. c. G., t. xxiv, p. 539.

— Synthèse du mannose et du lévulose, B. d. c. G., t. xxiii, p. 370.

— Sur un nouvel isomère de l'acide mucique et sur le soi-disant acide paramucique, B. d. c. G., t. xxiv, p. 2136.

Fischer. — Action de la phénylhydrazine, un réactif des aldéhydes et des acétones, B. d. c. G., t. xvii, p. 572.

— Combinaisons de la phénylhydrazine avec les sucres, B. d. c. G., t. xvii, p. 579, t. xx, p. 821, 3384, t. xxi, p. 988, 2631 et t. xxii, p. 87.

— Réduction des acides de la série des sucres, B. d. c. G., t. xxii, p. 2204 et t. xxiii, p. 930.

— Synthèse du sucre de raisin, B. d. c. G., t. xxiii, p. 799.

— Synthèse dans la série des sucres, B. d. c. G., t. xxiii, p. 2114.

— Note sur un acide du groupe des sucres, B. d. c. G., t. xxiii, p. 2625.

— Sur la configuration du sucre de raisin et des isomères, B. d. c. G., t. xxiv, p. 2683.

— et Ach. — Notice sur les phénylhydrazones, B. S. C. (3), t. iii, p. 624, et L. A. C., t. ccliii, p. 57-65.

— et Bœdecker. — Sur la formation du glucose à l'aide de la chondrine, J. P. C. (3), t. xxxix, p. 465, et A. d. C. n. P., t. cxvii, p. 111.

— et Curtiss. — Sur les acides gluoniques optiquement isomériques, B. d. c. G., t. xxv, p. 1025.

— et Hertz. — Réduction de l'acide mucique, B. d. c. G., t. xxv, p. 1247.

— et Hirschberger. — Sur le mannose, B. d. c G., t. xxi, p. 1805, t. xxii, p. 365-1155-3218.

— et Landsteiner. — Sur l'aldéhyde glycolique, B. d. c. G., t. xxv, p. 2549.

— et Meyer. — Oxydation du maltose, B. d. c G., t. xxii, p. 1941.

— Oxydation du sucre de lait, B. d. c. G., t. xxii, p. 361.

— et Passmore. — Formation de l'acrose à l'aide de la formaldéhyde, B. d. c. G., t. xxii, p. 359.

— Sur la formation des phénylhydrazides, B. d. c. G., t. xxii, p. 2728.

— Sucres obtenus avec le mannose plus riches que lui en carbone, B. d. c. G., t. xxiii, p. 2226.

— et Piloty. — Sur un nouvel acide en C^5 et le second acide thioxyglutarique inactif, B. d. c. G., t. xxiv, p. 4214.

— Réduction de l'acide saccharique, B. d. c. G., t. xxiv, p. 252.

— Réduction des acides du sucre, B. d. c. G., t. xxiv, p. 521.

— Sucres dérivés du rhamnose plus riches que lui en carbone, B. d. c. G., t. xxiii, p. 3102-3827.

— et Stahel. — Note sur la sorbite (*l*), B. d. c. G., t. xxiv, p. 2144.

— Sur la connaissance du xylose, B. d. c. G., t. xxiv, p. 528.

Fischer et Tafel. — Sur l'oxydation de la glycérine. B. d. c. G., t. xxi, p. 2634 et t. xxii, p. 106.

— Sur l'isodulcite, B. d. c. G., t. xxi, p. 1657-2173.

— Oxydation des alcools polyatomiques et essai sur la synthèse des sucres, B. d. c. G., t. xx, p. 1088-2571-2566 et t. xxii, p. 97.

Fitz. — Sur la fermentation alcoolique par le mucedo-mucor, B. d. c. G., t. vi, p. 48.

— Sur les fermentations par les schysomicètes (glycérine, mannite, amidon, dextrine), B. d. c. G., t. x, p. 276 et t. xi, p. 42.

Flint et Tollens. — Note sur l'oxycellulose et la bornésite, B. d. c. G., t. xxvi, p. 239.

— Détermination des pentosanes et des pentoses dans les végétaux par distillation avec l'acide chlorhydrique et sur leur dosage analytique par le furfurol qui prend naissance, B. d. c. G., t. xxv, p. 2912.

Flourens. — Sur les produits de la saccharification des matières amylacées par les acides, C. R., t. cx, p. 1204.

Fogh. — Recherches sur quelques principes sucrés, C. R., t. cxiv, p. 920.

Forster. — Préparation du saccharate de fer, J. P. C. (5), t. iv, p. 568 et Archives de pharm., mai 1881, p. 348.

Franchimont. — Sur le glucose, J. P. C., (5) t. i, p. 37.

Frankland et Frew. — Fermentation pure de la mannite et de la dulcite, B. S. C. (3), t. x, p. 332 et C. S., t. lxi, p. 254.

— et Linsden. — Décomposition de la mannite et du dextrose par le bacillus éthacéticus, B. S. C. (3), t. x, p. 334 et S. C., t. lxi, p. 432.

— et Mac Gregor. — Fermentation de l'arabinose par le bacillus éthacéticus, B. S. C. (3), t. x, p. 334 et C. S., t. lxi, p. 737.

Frémy. — Sur la transformation en acide lactique, du sucre de lait, de la mannite, C. R., t. ix, p. 165.

— Mémoire sur la maturation des fruits, A. C. P. (3), t. xxiv, p. 1.

Friedel. — Note sur la production des acétones mixtes, C. R., t. xlvii, p. 552.

Fudakowski. — Sur le lactose, B. S. C., t. vi, p. 238.

— Sur la caractéristique de deux sucres de lait voisins, B. d. c. G., t. xi, p. 1069.

Funaro. — Sur la sénégine glucoside du polygala de Virginie, J. P. C. (5), t. xx, p. 450 et B. S. C. (3), t. vii, p. 384, et Gazzetta chimica italiana, t. xix, p. 21.

G

Gorup-Besanez. — Sur la glycyrrhizine, J. P. C. (3), t. xl, p. 72, et A. d. C. u. P., t. cxviii, p. 236 et R. C. P. et A., t. iv, p. 30.

Grange. — Mannite et ses dérivés acétiques, J. P. C. (4), t. x, p. 351.

Grieshammer. — Action du brome sur le sucre de canne J. P. C. (5), t. i, p. 155, et Archiv. de pharm., septembre 1879.

Grietz. — Action des diamines aromatiques sur les sucres, B. d. c. G., t. xx, p. 281.

— et Harrow. — Action des diamines aromatiques sur les sucres, B. S. C., t. xlix, p. 263-974.

Grimaux. — Transformation des fucoses en dextrine, B. S. C., t. xlvi, p. 241.

— Oxydation de la glycérine par le noir de platine, B. S. C., t. xlv, p. 481.

— Sur l'aldéhyde glycérique, C. R., t. civ, p. 1276, et cv, p. 1175, et t. cvii, p. 1276.

Grimaux et Lefèvre. — Sur l'acétone dioxéthylée, C. R., t. cvii, p. 914.

— Transformation des glucoses en dextrines, C. R., t. ciii, p. 146.

Grimbert. — Examen de diverses matières sucrées extraites des dattes, J. P. C. (5), t. xx, p. 485.

Griner. — Synthèse de l'Erythrite, C. R., t. cxvi, p. 723, et B. S. C. (3), t. ix, p. 218.

Grote et Tollens. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide lévulique retiré du sucre, B. d. c. G., t. vii, p. 1375.

Guibourt. — Observations sur le miel, A. C. P. (2), t. xvi, p. 374.

Guignet. — Combinaison de l'oxyde de cuivre avec les matières amylacées, les sucres et les mannites. Nouveaux réactifs pour l'analyse immédiate, C. R., t. cix, p. 528.

— De l'existence de la glycyrrhizine dans plusieurs familles végétales, C. R., t. c, p. 151.

Günther, Chalmot (de) et Tollens. — Sur la détermination du furfurol, du pentaglucose et du pentosane dans les végétaux, B. d. c. G., t. xxiv, p. 3575.

— Sur la formation du furfurol avec l'acide glycuronique et de ses dérivés ainsi qu'avec l'albumine, B. d. c. G., t. xxv, p. 2569.

— et Tollens. — Sur le fucose isomère du rhamnose extrait du varech, B. d. c. G., t. xxiii, p. 2585 et B. S. C. (3) t. x, p. 535 et L. A. C., t. cclxxi, p. 86-92.

— Sur la détermination quantitative du furfurol et du pentaglycose, B. d. c. G., t. xxiii, p. 1751.

Guyart. — Synthèse du glucoside tartrique, B. S. C., t. xli, p. 291.

H

HERCZ. — Oxydation des acétones, B. d. c. G., t. VIII, p. 1021.

HERZFELD. — Acides glycouiques de diverses origiues, B. S. C., t. XLII, p. 533, et L. A. C., t. CCXX, p. 335-365.

— Sur le lévulose, B. d. c. G., t. XXI, p. 429.

— Maltose, B. S. C., t. XLII, p. 34 et L. A. C., t. CCXX, p. 206-224.

— et BERNSTEIN. — Sur l'oxydation du lévulose, B. d. c. G., t. XVIII, p. 3353.

— et WINTER. — Sur le lévulose, B. d. c. G., t. XIX, p. 390.

HERZIG. — Sur l'isodulcite, B. S. C , t. XLVIII, p. 660.

— Sur le rhamnose et la rhamnétine, B. S. C., t. XLVI, p. 609 et M. f. C., t. VI, p. 889.

HIRSCH. — Préparation de la mannite artificielle, J. P. C. (4), t. XVI, p. 219.

HITZBERG. — Sur une combinaison de crésylorthodiamine et de sucre de raisin, B. d. c. G., t. XX, p. 495.

HITZEMANN et TOLLENS. — Note préliminaire sur l'iodure d'hexyle dérivé de la sorbite, B. d. c. G., t. XXII, p. 1048.

HLASIWETZ. — Sur la quinovine, A. C. P. (3), t. LVII, p. 360.

— et HABERMANN. — Etude de quelques variétés de sucres (glucose, sucre de canne, lévulose, sorbine et floroglucine), B. d. c. G., t. III, p. 486.

HOGARTH et MILLS. — Sur la lactose, J. P. C. (5), t. II, p. 338 et C. S., juillet 1880.

HONIG. — Action du brome et de l'eau sur le lévulose, B. d. c. G., t. XIX, p. 171.

— et JESSER. — Recherches sur les hydrates de carbone, B. S. C., t. II, p. 753.

— et ROSENFELD. — Etude du sucre de raisin, B. d. c. G., t. X, p. 871.

— et SCHUBERT. — Recherches sur les hydrates de carbone, B. S. C., t. XLVII, p. 578 et M. f. C., t. VII, p. 455-485, et t. XLIX, p. 265.

— Sur les éthers sulfuriques de quelques hydrates de carbone, B. S. C., t. XLVI, p. 517, et M. f. C., t. VI, p. 708-750.

— Sur la lichénine, B. S. C., t. XLIX, p. 142, et M. f. C., t. VIII, p. 452-466.

HOPPE-SEYLER. — Sur la transformation du sucre de lait en acide lactique, sans fermentatiou, B. d, c. G. t. IV, p. 346.

HORSIN-DÉON. — Sur le sucrate sexbasique de chaux, B. S. C., t. XVII, p. 155.

— Combinaisons du sucre avec la chaux, B. S. C., t. XVI, p. 26.

— Du sucre neutre et du sucre interverti, B. S. C., t. XXXII, p. 121.

— Du sucre de palmier de Calcutta, B. S. C., t. XXXII, p. 125.

Hugo de Vries. — Détermination du poids moléculaire de la raffinose par la méthode plasmolytique, C. R., t. cvi, p. 751.

I

Isbert. — Sur l'acétoacétate d'éthyle et sur quelques-uns de ses dérivés, B. S. C., t. xlvii, p. 585.

Iwig et Hecht. — Sur les produits d'oxydation de la mannite par le permanganate de potasse, B. d. c. G., t. xix, p. 468-1561.

J

Jackson. — Sur la matière saccharine du sorgho sucré, J. P. C. (3), t. xxxiii, p. 211.

Jacobi. — Oxymes de quelques sucres, B. d. c. G., t. xxiv, p. 696.

— Sur la birotation de quelques sucres et la production de leurs hydrazones, B. S. C. (3), t. x, p. 1032 et L. A. C., t. cclxxii, p. 170-182.

James. — Action du perchlorure de phosphore sur le diéthylacétoacétate d'éthyle, B. S. C., t. xlvi, p. 757.

Janny. — Sur les acétoximes, B. d. c. G., t. xv, p. 2778, et t. xvi, p. 170.

Jodin. — Sur les modifications que certaines substances inactives par elles-mêmes impriment au pouvoir rotatoire du sucre de canne et de ses dérivés, B. S. C., t. i, p. 432.

Joulin. — Sur l'hélixine, glucoside retiré du lierre commun, J. P. C. (5), t. xxiv, p. 20.

Jungfleisch. — Sur la saccharine, J. P. C. (5), t. xiii, p. 602, t. xiv, p. 205-306, t. xv, p. 216, t. xviii, p. 81, 124, 172, 225.

— Synthèse des composés doués du pouvoir rotatoire moléculaire, B. S. C., t. xli, p. 226.

— et Grimbert. — Sur la lévulose, C. R., t. cvii, p. 390.

— Sur le sucre interverti, C. R., t. cviii, p. 144.

— Sur quelques faits relatifs à l'analyse des sucres, C. R., t. cix, p. 867.

— et Lefranc. — Sur le lévulose, B. S. C., t. xxxiv, p. 675, et C. R. t. xciii, p. 547.

— Lévulose cristallisé dérivé du sucre de canne, B. S. C., t. xxxv, p. 97.

K

Kachler. — Sur la mannite contenue dans la sève de pin, B. S. C., t. xlvi, p. 676, et M. f. C., t. vii, p. 410.

Kékulé. — Sur la connaissance de la formaldéhyde, B. d. c. G., t. xxv, p. 2435.

Kent et Tollens. — Note préliminaire sur le galactose et l'acide mucique, B. d. c. G., t. xvii, p. 668.

Kiliani. — Sur l'identité de l'arabinose et de la lactose, B. d. c. G., t. xiii, p. 2304.

— Note préliminaire au sujet de l'arabinose, B. d. c. G., t. xx, p. 282.

— Sur l'arabinose, B. d. c. G., t. xix, p. 3029.

— Sur l'action de l'amalgame de sodium sur l'arabinose, B. d. c. G., t. xx, p. 1233-1571-2655.

— Oxydation de l'arabinose par l'acide nitrique, B. d. c. G., t. xxi, p. 3006.

— Sur la composition et la constitution de l'acide arabinose carbonique et de l'arabinose, B. d. c. G., t. xx, p. 339.

— Action de l'acide cyanhydrique sur le dextrose, B. d. c. G., t. xix, p. 767.

— Sur la constitution de l'acide dextrose carbonique, B. d. c. G., t. xix, p. 1128.

— Sur la composition de la digitonine, B. d. c. G., t. xxiii, p. 1555-1561.

— Sur l'acide galactonique, B. d. c. G., t. xviii, p. 1551.

— Sur l'action de l'acide cyanhydrique sur le galactose, B. d. c. G., t. xxi, p. 915.

— Oxydation de l'acide galactose carbonique, B. d. c. G., t. xxii, p. 521.

— Sur les isoglucoses, B. d. c. G., t. xviii, p. 631.

— Sur la métaglucose, B. d. c. G., t. xviii, p. 642.

— Sur un nouveau corps analogue à l'acide glycuronique, l'acide aldéhydogalactonique, B. d. c. G., t. xxii, p. 1385.

— Sur la cyanhydrine du lévulose, B. d. c. G., t. xviii, p. 3066.

— — B. d. c. G., t. xix, p. 221.

— Sur la lactone de l'acide lévulose carbonique, B. d. c. G., t. xix, p. 1914.

— Sur une nouvelle saccharine dérivée du sucre de lait, B. d. c. G., t. xvi, p. 2625.

— Sur l'acide isosaccharique, B. d. c. G., t. xviii, p. 2514.

— Saccharose et saccharine, B. S. C., t. xli, p. 192, et L. A. C., t. ccxviii, p. 361-374.

— Sur la dilactone de l'acide métasaccharique, B. d. c. G., t. xx, p. 2710.

— Sur l'acide métasaccharique, B. d. c. G., t. xxi, p. 1422.

— Nouveaux faits relatifs à l'acide métasaccharique, B. d. c. G., t. xxii, p. 524.

— et Dull. — Sur la préparation de l'acide lévulose carbonique, B. d. c. G., t. xxiii, p. 449.

Kiliani et Klermann. — Action de l'acide iodhydrique sur l'acide gluconique, B. d. c. G., t. xvii, p. 143.

— Transformation de l'acide gluconique en caprolactone normale et en acide caproïque normal, B. d. c. G., t. xvii, p. 1296.

— et Sanda. — Sur la décomposition du galactose par l'hydrate de chaux, B. d. c. G., t. xxvi, p. 1649.

— et Scheibler. — Constitution du sorbinose, B. d. c. G., t. xxi, p. 3276.

Knop et Schnedermann. — Acide sulfomannitique et sur le poids atomique de la mannite, J. P. C. (3), t. vi, p. 360.

Koch. — Wheeler et Tollens. — Sur le xylose, J. P. C. (5), t. xxi, p. 112 et A. d. C. u P., t. ccliv, p. 304.

Kœnigs et Erwig. — Sur cinq classes de galactose et de dextrose acétyliques, B. d. c. G., xxii, p. 2207.

Kreckeler et Tollens. — Sur l'acide γ méthylhydroxyglutonique dérivé de l'acide lévulique et sur l'acide lactonique correspondant, B. d. c. G., t. xviii, p. 2018.

Kreusler. — Action de la lumière sur le sucre de canne, B. d. c. G., t. viii, p. 93.

Krusemann. — Sur la réduction du lévulose, B. d. c. G., t. ix, p. 1465.

Kubell. — Sur la coniférine glucoside contenue dans la sève des conifères, B. S. C., t. vi, p. 410, et J. f. p. C., t. xcvii, p. 243.

Kueny. — Ethers benzoïques des hydrates de carbone de la glucosamine et de quelques glucosides, B. S. C. (3), t. iv, p. 558, et Leitschrift für Physique Chemie, t. xiv, p. 330-372.

Kuhnemann. — Sucre cristallisable dans les céréales germées, B. d. c. G., t. viii, p. 202.

— Recherches du sucre et de la dextrine dans les céréales germées, B. d. c. G., t. viii, p. 387.

L

Lach. — Sur les aldoximes, B. d. c. G., t. xvi, p. 1780, et t. xvii, p. 1571.

Lade. — Sur la glycyrrhizine, J. P. C. (3), t. xi, p. 217, et A. d. C. u. P., t. ix, p. 224.

Laubmann. — Combinaisons de la phénylhydrazine avec quelques alcools acétoniques, B. S. C. (3), t. i, p. 622, et A. d. C. u. P., t. ccxliii, p. 244.

Laurent. — Sur un homologue du sucre de raisin, C. R., t. xxx, p. 41.

Lebel et Wassermann. — Sur la réduction des alcools hexatomiques, C. R., t. c, p. 1589-1591.

Ledderhose. — Sur la glucosamine chlorhydrique, B. d. c. G., t. ix, p. 1200.

Leplay. — Sur le sucre du sorgho, J. P. C. (3), t. xxxiii, p. 287-336.

— Sur la fermentation alcoolique élective du sucre interverti, C. R., t. ci, p. 479.

Levallois. — Sur la matière sucrée contenue dans la graine du soja hispida, C. R., t. xciii, p. 281.

Liebermann. — Sur la constitution des alkyloxanthranols, B. d. c. G., t. xviii, p. 2150.

— et Scheibler. — Réduction de la saccharine, B. S. C., t. xli, p. 589.

Liebig. — Sur la formation de l'acide tartrique avec le sucre de lait et la gomme, A. C. P. (3), t. lviii, p. 449.

Limpricht. — Recherches sur les acides muciques et pyromuciques, B. S. C. t. xix, p. 458, et A. d. C. u. P., t. clxv, p. 253.

Lindel. — Action de la chaux sur le raffinose, B. S. C. (3), t. iii, p. 413.

Lindet. — Extraction du raffinose des mélasses, séparation du raffinose et du saccharose, C. R., t. cx, p. 795.

— Sur le dosage simultané du saccharose et du raffinose dans les produits commerciaux, C. R., t. cix, p. 115.

Lindo. — Réactions nouvelles du sucre, J. P. C. (5), t. xvii, p. 530, et Chemical News, 20 mai 1887.

Lipp. — Sur l'acétopropylalcool normal, B. d. c. G., t. xxii, p. 1196.

Lippmann — Non-identité de l'arabinose et de la galactose, B. d. c. G., t. xvii, p. 2238.

— Sur un nouveau galactose et sur quelques propriétés du galactose, B. d. c. G., t. xx, p. 1001.

— Sur une gomme particulière contenue dans le sucre de betterave, B. d. c. G., t. xxiii, p. 3564.

— Sur l'origine de la raffinose (mélitose) contenue dans les produits de fabrication du sucre, B. d. c. G., t. xviii, p. 3087-3335.

— Sur la présence du raffinose dans le sucre de betterave, B. d. c. G., t. xxi, p. 889.

— Sur une substance réductrice trouvée dans le sucre de betterave, B. d. c. G., t. xx, p. 3298.

— Sur une particularité de constitution du sucre de betterave, B. d. c. G., t. xxi, p. 3492.

— Sur un acide organique du suc de betterave, B. d. c. G., t. xxiv, p. 3299.

Lobry de Bruyn. — Action de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique dilué sur l'aldol, B. S. C., t. xlii, p. 161.

LŒW. — Sur l'aldéhyde formique et sur sa condensation, B. S. C., t. XLVI, p 632, J. f. p. C., t. XXXIII, p. 321-352, et t. XXXIV, p. 51, et J. P. C., (5), t. XIII, p. 474.

— Formation de sucre au moyen de l'aldéhyde formique, B. d. c. G., t. XXII, p. 470.

— Nouveaux faits prouvant que le formose est un sucre, B. d. c. G., t. XX, p. 3039.

— Nouvelle remarque sur le formose, B. d. c. G., t, XXII, p. 478.

— Sur une formation propre aux acides gras volatiles de la dextrose, B. d. c. G., t. XXIII, p. 865.

— Action de l'eau sur les hydrates de carbone à une température élevée, B. S. C., t. VIII, p. 425.

LOGES et EMMERLING. — Sur la formation de l'acétol à l'aide de glucose et de sucre de canne, B. d. c. G., t. XVI, p. 837.

LOIR. — Sur une double fonction chimique (alcool aldhéhyde) des divers acides monobasiques organiques, C. R., t. LXXXVIII, p. 1281, et A. C. P., (5), t. XVIII, p. 125.

LOISEAU. — Sur la fermentation du raffinose en présence de diverses levûres de bière, C. R., t. CIX, p. 614

— Sur une nouvelle substance organique, cristallisée (Découverte du raffinose), C. R., t. LXXXII, p. 1058.

— Action de l'acide carbonique sur les dissolutions sucrées calcaires, C. R., t. XCVII, p. 1139, et B. S. C., t. XLII, p. 290.

LOUGUININE. — Détermination des chaleurs spécifiques de l'érythrite et de la mannite, A. C. P. (6), t. XXVII, p. 138, et B. d. c. G., t. XXVI, p. 183.

LUBOLDT. — Sur la fermentation du sucre de lait, R. C. P. et A., t. II, p. 41. J. f. p. C., t. LXXVII, p. 282.

LUINES (de). — Sur l'érythrine, C. R., t. LV, p. 624.

— Erythrite et ses dérivés, J. P. C. (3), t. XLVI, p. 421.

M

MAGNES-LAHENS. — De quelques nouvelles réactions de l'aldéhyde qui la rapprochent des glucoses, J. P. C. (3), t. XVII, p. 37.

MALAPERT. — Sur la saponine, J. P. C. (3), t. X, p. 339.

MAQUENNE. — Acide formogluconique ; action des carbylamines sur les glucoses, B. S. C., t XLIII, p. 530.

— Recherches sur le fucusol ; nouvelles réactions entre les sucres et les composés furfuriques ; constitution du méthylfurfurol et de l'iso-

dulcite. C. R., t. cix, p. 571-603-605, et A. C. P. (6), t. xxii, p. 76.

Maquenne. — Sur l'acide galacto-carbonique, C. R. t. cvi, p. 286.
— Sur la composition du miel eucalypté, A. P. C. (6), t. xvii, p. 495.
— Sur la composition de la miellée de tilleul, B. S. C. (3), t. ix, p. 723.
— Recherches sur la perséite, C. R., t. cvi, p. 1235 et A. C. P. (6), t. xix, p. 5.
— Sur le poids moléculaire et la valence de la perséite, C. R., t. cvii, p. 583.
— Extraction de la perséite des graines d'Avignon, B. S. C. (3), t. ii, p. 785.
— Perséite et ses dérivés, C. R., t. cxiv, p. 1066.
— Sur l'emploi de la phénylhydrazine à la détermination des sucres, C. R., t. cxii, p. 799.
— Quelques dérivés de l'acide saccharique et de l'acide mucique, B. S. C. t. xlviii, p. 719.
— Relations entre les sucres et les composés furfuriques, C. R., t. cix, p. 603.
— Sur la constitution des sucres. Leçons faites à la Société chimique de Paris, 1887-88, p. 225-245-246.

Marckwald et Ellinger. — Sur l'aldéhyde glycolique, B. d. c. G., t. xxv, p. 2984.

Maumené. — Sur un nouveau réactif pour distinguer la présence du sucre dans certains liquides, C. R., t. xxx, p. 314.
— De la transformation que le sucre de canne éprouve par l'action de l'eau pure et de ses conséquences notamment dans l'analyse des sirops, C. R., t. xxxix, p. 914.
— Faits observés sur le sucre interverti, C. R., t. lxix, p. 1242.
— Action de l'eau et de la chaleur ou de la chaleur seule sur le sucre, B. S. C., t. xvii, p. 442.
— Inversion du sucre par l'eau, B. S. C., t. xvii, p. 481.
— Sur deux acides nouveaux obtenus en oxydant le sucre par le permanganate de potasse, B. S. C., t. xviii, p. 49.
— Sur l'oxydation du sucre au moyen du permanganate de potasse, B. S. C., t. xviii, p. 169, et t. xlviii, p. 610.
— Faits observés dans l'étude du sucre, B. S. C., t. xxii, p. 33.
— Observations relatives à la nature du sucre interverti et à la fermentation élective, C. R., t. ci, p. 695-1519.
— Sur l'inactose du sucre neutre, B. S. C., t. xlviii, p. 773.

16

MEISSL. — Sur le pouvoir rotatoire du sucre de lait, J. P. C. (5), t. IV, p. 188 et J. f. p. C., t. XXII, p. 97.

MELSENS. — Sur la mannite de l'avocatier, A. C. P. (2), t. LXXII, p. 109.

MERCK. — Sucre de canne des racines d'Ipécacuanha, B. S. C. (3), t. VI, p. 778.

MEUNIER. — Sur l'Erythrose, J. P. C. (3), t. XVII, p. 179.

— Combinaisons de la mannite avec les aldéhydes de la série grasse, acétal éthylique, C. R., t. CVIII, p. 408.

— Sur les composés que la mannite et la sorbite forment avec les aldéhydes, A. C. P. (6), t. XXII, p. 412.

— Sur l'acétal dibenzoïque de la sorbite, C. R., t. CVIII, p. 148.

— Acétals monobenzoïque et dibenzoïque de la sorbite, C. R., t. CX, p. 577.

— Transformation du glucose en sorbite, C. R., t. CXI, p. 49.

MEYER. — Sur un nouvel hydrate de carbone : la lactosine, B. d. c. G., t. XVII, p. 685.

— et WARINGTON. — Recherches sur les acétoximes, B. d. c. G., t. XX, p. 500.

MICHAEL. — Recherche synthétique sur le groupe des glucosides, B. S. C., t. XLVI, p. 68.

— Recherches sur les acides lévuliques et sur la dilactone acétique, B. S. C. (3), t. VIII, p. 116 et J. f. p. C., t. XLIV, p. 113-130.

— et KOPP. — Transformation de l'aldéhyde en aldol par le chlorure de zinc, B. S. C., t. XXXI, p. 434.

MICHAUD et TRISTAN. — Recherches sur le sucre de l'*Agave americana* B. d. c. G., t. XXVI, p. 189.

MICHAUX. — Recherches sur le cyclamose, B. S. C., t. XLVI, p. 305.

MOLISCH. — Deux nouvelles réactions des sucres, B. S. C., t. XLVI, p. 680; et M. f. C., t. VII, p. 198, et J. P. C. (5), t. XIV, p. 558, et Académie des Sciences de Vienne, 6 mai 1886.

MONIER. — Sur la transformation du sucre en glucose par la chaleur, J. P. C., (3), t. XLV, p. 161.

MORAWSKI et STINGL. — Sur la nature des matières sucrées des graines de soja, B. S. C., t. XLVIII, p. 367, et M. f. C., t. VIII, p. 82.

MORIN. — Saccharose fondu vitreux, J. P. C. (4), t. XXVIII, p. 34.

MÜNCHMEYER. — Action de l'hydroxylamine sur les acétones, B. d. c. G., t. XIX, p. 1845.

MÜNTZ. — Sur la galactine, C. R., t. XCIV, p. 453.

— et AUBIN. — Recherches sur la mannite au point de vue de ses propriétés optiques, A. C. P. (5), t. X, p. 553.

Müntz et Marcano. — Perséite, nouveau sucre analogue à la mannite, C. R., t. xcix, p. 38, et A. C. P. (6), t. iii, p. 279.

Musculus. — Sur la transformation de la matière amylacée en glucose et en dextrine, A. C. P. (3), t. lx, p. 203.

— Dextrine ; sa constitution, J. P. C. (4), t. ii, p. 453.

— Sur la dextrine insoluble dans l'eau, C. R., t. lxx, p. 857.

— Sur la dextrine, B. S. C., t. xviii, p. 66.

— Passage des glucoses à des hydrates de carbone plus compliqués, B. S. C., t. xviii, p. 66.

— et Meyer. — Sur la transformation du glucose en dextrine, B. S. C., t. xxxv, p. 368.

Muter. — Recherche du sucre de canne dans le lait, J. P. C. (5), t. ii, p. 479.

N

Nicklès. — Sur un nouveau caractère distinctif entre le sucre de canne et le glucose, C. R., t. lxi, p. 1053.

Nietzki. — Glucoside des fleurs du *Cinchorium intibus,* J. P. C. (4), t. xxiv, p. 178, et Archives de Pharm., avril 1876.

O

Opitz. — Matières sucrées du *Boletus edulis* et du *Boletus aurantiacus,* J. P. C., (5), t. xxiv, p. 521.

Orndorff et Newbury. — Préparation de l'aldol et de l'aldéhyde crotonique, B. S. C., (3), t. x, p. 36, et M. f. C., t. xiii, p. 516.

Ost. — Du pouvoir rotatoire du lévulose et du sucre interverti, B. d. c. G., t. xxiv, p. 1636.

— Sur la détermination des sucres par le carbonate de cuivre et de potasse, B. d. c. G., t. xxiii, p. 3003.

Oudemann. — Sur la relation entre le caractère chimique et le pouvoir rotatoire des substances actives, B. S. C., t. xlviii, p. 247.

P

Panormoff. — Ethers benzoïques de quelques hydrates de carbone et de quelques alcools, B. S. C. (3), t. viii, p. 721, et J. de Pharm. et de Chimie russe, fascicule vi, p. 375 et 382.

PASTEUR. — Nouvelles recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme eristalline, la eomposition ehimique et le phénomène de polarisation rotatoire, A. C. P. (3), t. XXXI, p. 67.
— Note sur le sucre de lait, C. R., t. XLII, p. 347.
PAYEN. — Note sur la mannite extraite du céleri-rave, A. C. P. (2), t. LV, p. 219.
— Sucre des champignons, leurs caractères et leur origine, J. P. C. (3), t. XXI, p. 62.
— Observations sur l'analyse des tubercules de l'*Helianthus tuberosus*, A. C. P., (2), t. XXVI, p. 98.
PECHMANN. — Sur la réduction du diacétyle ; formation de l'aleool acétone, B. d. c. G., t. XXII, p. 2214.
— Sur les osazones, B. d. c. G., t. XXI, p. 2751.
— et JENISCH. — Réduction des acides acétones dicarboniques, B. d. c. G. t. XXIV, p. 3250.
PELIGOT. — Sur quelques propriétés des glucoses, J. P. C (5), t. I, p. 113.
— Sur le lévulosate de chaux, J. P. C. (5), t. I, p. 198.
— Sur la composition du saccharate de plomb, A. c. P. (2), t. LXXIII, p. 103.
— Sur un nouveau procédé saccharimétrique, C. R., t. XXII, p. 936.
— Sur la saccharine, C. R., t. XC, p. 1141.
— Sur les sucrates de chaux, C. R., t. LIX, p. 930.
— Reeherches sur la nature et les propriétés chimiques des sucres, A. C. P., (2), t. LXVII, p. 113.
— Sur les combinaisons du sucre avee la ehaux, C. R., t. XXXII, p. 333.
PELLET. — Sur le dosage du sucre cristallisable en présenee du glucose et de la dextrine, C. R., t. XCI, p. 308.
PELOUZE. — Note sur les produits de l'action de l'acide nitrique coneentré sur l'amidon et le ligneux, C. R., t. VII, p. 713.
— Mémoire sur les sucrates de chaux, C. R., t. LIX, p. 1073.
— Sur une nouvelle matière suerée extraite des baies de sorbier, A. P. C. (3), t. XXXV, p. 222.
PENZOLDT. — Réactifs du sucre, J. P. C. (5), t. XIV, p. 370, et Americ. journ. of Pharm., Septemb. 1886.
PERKIN. — Sur l'acétylcarbinol (acétol), C. S., t. LVIII, p. 156.
— Sur l'éther de l'acide acétyméthylène carbonique, B. d. c. G., t. XIX, p. 2561.
— Synthèse des dérivés du carbone à ehaine fermée, C. S., t. LI, p. 733.

Perkin. — Pouvoir rotatoire magnétique des composés comprenant le groupement acétyle ou de nature acétonique, B. S. C. (3), t. x, p. 520 et C. S., t. lxi, p. 800.

— et Freer. — Synthèse des dérivés du carbone à chaine fermée, C. S, t. li, p. 820.

Petit. — Sur les sucrates de chaux, C. R., t. cxvi, p. 823.

— Sur le sucre contenu dans les feuilles de vigne, C. R., t. lxxvii, p. 944.

Petraczeck. — Sur les aldoximes, B. d. c. G., t. xv, p. 2783 et t. xvi, p. 823.

Phipson. — Mannite, sa production par les algues marines, J. P. C. (3), t. xxxv, p. 314, et Pharmaceut. journ. and transactions, 1858, p. 530.

Piria. — Recherches sur la populine, A. C. P. (3), t. xxxiv, p. 278 et (3) t. xliv, p. 366.

— Recherches sur la salicine et les produits qui en dérivent, A. C. P. (2), t. lxix, p. 281, et (3), t. xiv, p. 257.

Planta (de) et Schülze. — Sur un nouvel hydrate de carbone cristallisé, B. d. c. G., t. xxiii, p. 1692.

— Sur le stachyose, B. d. c. G., t. xxiv, p. 2705.

— Sur la stachydrine, B. d. c. G., t. xxvi, p. 939.

Ponder. — Produits de condensation des aldéhydes et des acétones, B. S. C., t. xlii, p. 125, et Chemical News, t. xlviii, p. 217.

Popoff. — Loi d'oxydation des acétones, B. d. c. G., t. iv, p. 120 et t. vi, p. 560-1255 et B. S. C., t. xxxviii, p. 264.

— Sur l'oxydation des acétones, pour arriver à connaître la constitution des acides et des alcools, B. d. c. G., t. v, p. 38.

Possoz. — Sur l'emploi des liqueurs cupriques pour le dosage des sucres, C. R., t. lxxv, p. 1836.

Proust. — Mémoire sur le sucre de raisin, A. C. P. (1), t. lvii, p. 143.

Pulvermacher. — Contribution à la connaissance de l'aldéhyde formique, B. d. c. G., t. xxvi, p. 955.

— Condensation avec la formaldéhyde, B. d. c. G., t. xxv, p. 2762.

— Sur la connaissance de la formaldéhyde, B. d. c. G., t. xxvi, p. 2360.

Pum. — Sur l'éther benzoïque de la glucosamine, B. S. C., (3), t. viii, p. 325, et M. f. C., t. xii, p. 435-442.

R

Raoult. — Transformation en glucose, du sucre de canne dissous, sous l'influence de la lumière, A. C. P., (4), t. xxiii, p. 299.

Rayman. — Sur la constitution des glucoses, B. d. c. G., t. xxi, p. 2841.

Rayman. — Sur l'isodulcite, B. S. C., t. xlvii, p. 668.

— Sur le rhamnose, B. d. c. G., t. xxi, p. 2047.

— et Chodounsky. — La rhamnodiazine, B. d. c. G.,t. xxii, p. 304.

— et Kruis. — Sur l'isodulcite, B. S. C., t. xlviii, p. 632.

— et Pohl. — Sur la rhamnodiazine, B. d. c. G., t. xxii, p. 3247.

Reichardt. — Sur un nouveau dérivé duglucose, J. P. C., (3), t. xliv, p. 453 et A. d. C. u. P., t. cxvii, p. 297.

— La parabine, nouvel hydrate de carbone, B. d. c. G., t. viii, p. 807.

Reinbrecht. — Sur les acides lactoso et maltosocarboniques, B. S. C., (3), t. x, p. 1035, et L. A. C., t. cclxxii, p. 197.

Renard. — Aldéhyde glycérique, J. P. C. (4), t., xxiii, p. 355.

Riban. — Sur la coryamyrtine et ses dérivés, B. S. C., t. vii, p. 79.

Rich. — Sur l'Hélénine, J. P. C. (3), t. v, p. 74.

Riche. — De la saccharine, J. P. C. (5), t. xiv, 376.

— et Bardy. — Recherches sur l'analyse commerciale des sucres bruts, C. R. t. lxxxii, p. 1438.

Richet. — De la fermentation lactique du sucre de lait, J. P. C. (4), t. xxvii, p. 371.

Rischbieth. — Remarque sur l'isonitrosogalactose, B. d. c. G., t. xx, p. 2673.

— Sur la préparation de l'acide lévulique, B. d. c. G. t. xx, p. 1773.

— et Tollens. — Sur le raffinose ou mélitose de mélasse de graine de cotonnier et de la manne d'Eucalyptus, B. d. c. G., t. xviii, p. 2611.

Rochleder. — Sur l'ixiégénine et quelques corps voisins, la caïncine et la quinovine, B. S. C., t. ix, p. 386, J. P. C., t. cii, p. 98.

— Sur la fraxine dans l'écorce du marronnier d'Inde, J. P. C. (3), t. xxxviii, p. 151 et J. f. p. C., t. lxxx, p. 173.

— Sur la saponine, la caïncine et les produits provenant du dédoublement de ces substances, R. C. P. et A., t. iv, p. 469 et J. f. p. C., t. lxxxv, p. 275.

— et Schwartz. — Sur l'Esculine, A. C. P. (3), t. xxxviii, p. 373.

— Sur la fraxinine J. P. C., (3), t. xxv, p. 74 et Rép. de Pharmacie, t. ii, p. 368.

— Sur la saponine, J. P. C. (3), t. xxv, p. 72, et J. f. p. C., t. lx, p. 293.

S

Sachse. — Sur les combinaisons azotées du sucre de lait. B. d. c. G., t. iv, p. 834.

Scheibler. — Sur la présence de l'acide arabique dans le sucre de betterave, arabinose, B. d. c. G., t. vi, p. 612.

— Action de l'amalgame de sodium sur les glucoses et les saccharines, B. d. c. G., t. xvi, p. 3010.

— Recherches sur l'acide glutamique ; non-identité de l'arabinose et de la lactose, B. d. c. G., t. xvii, p. 1725.

— Contribution à l'étude du mélitriose raffinose, de sa constatation et de son dosage en présence du sucre de canne, B. d. c. G., t. xix, p. 2868.

— Sur les combinaisons et les propriétés de la raffinose, B. d. c. G., t. xviii, p. 1779.

— Extraction de la raffinose des mélasses, B. d. c. G., t. xviii, p. 1409.

— Action de la lumière sur le sucre interverti, J. P. C. (3) t. xliv, p. 452, et Polytechn. Journ., t. clxix, p. 379.

— Sur le sucre de pectine (pectinose), nouveau sucre produit par le dédoublement de l'acide pectique, B. d. c. G., t. i, p. 108.

— Sur la solubilité du sucre dans différents mélanges d'eau et d'alcool à différentes températures, B. d. c. G., t. v, p. 343.

— Premier essai sur la synthèse des sucres, B. d. c. G., t. xviii, p. 646.

— Rectification se rapportant à la purification des sucres dans les mélanges d'eau et d'alcool, B. d. c. G, t. xxiv, p. 434.

— et Mittelmeyer. — Sur l'acide isorabinique, B. d. c. G. t. xxv, p. 1964.

— Etude sur l'amidon, sur la gallizine et son mode de formation, B. d. c. G., t. xxiv, p. 301.

— Sur le mélitriose et le mélibiose, B. d. c. G., t. xxii, p. 3118, et t. xxiii, p. 1438.

— Sur les produits d'interversion du mélitriose, B. d. c. G., t. xxii, p. 1678.

Scheurer. — Sur le sucre de la chair musculaire, J. P. C. (3), t. xviii, p. 71, et t. xxii, p. 41.

Schiaparelli. — Sur la saponine de la saponaire officinale, J. P. C. (5), t. xi, p. 91.

Schiff. — Sur les anilides des hydrates de carbone, B. d. c. G., t. iv, p. 908.

— Dédoublement des glucosides par la chaleur, B. d. c. G., t. xiv, p. 302.

— Sur la formation de glucose au moyen de gélatine, J. P. C. (3), t. xl, p. 314 et A. d. C. u. P., t. cxix, p. 256.

— Sur la prétendue isophloridzine, J. P. C. (5), t. xii, p. 555 et A. d. C. u. P., t. ccxxviii, p. 299.

Schilling (de). — Sur le sucre, J. P. C. (3), t. xliv, p. 539, et A. d. C. u. P., cxxvii, p. 97.

Schmæger. — Note sur l'acétyllactose et sur quelques modifications optiquement différentes du lactose, B. d. c. G., t. xxv, p. 1452.

— Sur une propriété non encore signalée du sucre de lait, B. d. c. G, t. xiii, p. 1915-2130.

Schmidt. — Sur le glucose des glucosides, J. P. C. (3), t. xl, p. 317, et A. d. C. u. P, t. cxix, p. 92.

Schneider. — Saccharate d'oxyde de fer soluble, J. P. C. (5), t. ii, p. 400, et Arch. de pharm., août 1880.

Schnelle et Tollens. — Sur l'acide galactonique, sa lactone et son pouvoir rotatoire, B. S. C. (3), t. x, p. 535, et L. A. C., t. cclxxi, p. 81.

— Sur l'acide gluconique, B. S. C. (3), t. x, p. 534, et L. A. C., t. cclxxi, p. 74.

— Sur l'acide rhamnonique, B. S. C. (3), t. x, p. 534, et L. A. C., t. cclxxi, p. 68.

— Polyrotation du rhamnose et des saccharines, B. S. C. (3), t. x, p. 520, et L. A. C., t. cclxxi, p. 61-67.

Schoonbrodt. — Transformation du sucre en matières albuminoïdes, J. P. C. (3), t. xxxvii, p. 430.

Schrœter. — Sur l'hydrangine glucoside de l'*Hydrangea arborescens*, J. P. C. (5), t. xxi, p. 91, et Americ. Journal of Pharmacie, t. xix.

Schulze. — Sur la paragalactine, B. d. c. G., t. xx, p. 290.

— Action du glucose et de l'acide sulfurique sur les matières organiques, J. P. C. (3), t. xvii, p. 145, et A. d. C. u. P., t. lxxi, p. 266.

— Sur la β-galactane, B. d. c. G., t. xxv, p. 2213.

— Sur le maltose, B. d. c. G., t. vii, p. 1047.

— et Bosshard. — Présence de la glutamine dans le sucre de betterave, B. d. c. G., t. xviii, p. 390.

— et Tollens. — Sur les pentosanes, B. S. C. (3), t. x, p. 533, et L. A. C., t. cclxxi, p. 55-59.

— Disparition de la polyrotation des matières sucrées en solution ammoniacale, B. S. C. (3), t. x, p. 520, et L. A. C., t. cclxxi, p. 49-54.

— Sur le xylose et son pouvoir rotatoire, B. S. C. (3), t. x, p. 533, et L. A. C., t. cclxxi, p. 40-46.

Schunck et Marchlewski. — Sur le phlorose, B. d. c. G., t. xxvi, p. 942.

Schutzenberger. — Action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose, l'amidon, les sucres, la mannite et ses congénères, les glucosides et certaines matières colorantes végétales, C. R., t. lxi, p. 485.

Schutzenberger. — Synthèse des glucosides, J. P. C. (4), t. xiii, p. 407.

— et Naudin. — Préparation du diglucose en partant du dextrose, B. S. C., t. xii, p. 204.

Schwartz. — Sur la préparation du sucre de raisin pur, B. d. c. G., t. v, p. 802.

Seliwanoff. — Sur une réaction du sucre de fruit, B. d. c. G., t. xx, p. 181.

— et Schulze. — De la présence du sucre de canne dans les jeunes tubercules de pomme de terre, J. P. C. (5), t. xviii, p. 408, et Annales Agronomiques, 25 juillet 1888.

Sivoloboff. — Sur la dichlorhydrine de la mannite, B. S. C., t. xlvi, p. 824.

Skraup. — Sur la constitution du glucose, B. S. C. (3), t. iii, p. 539, et M. f. C., t. x, p. 401-411.

Smith. — Sur les isomères optiques de l'acide heptomannitique, des heptomannoses et de la perséite, B. d. c. G., t. xxvi, p. 42, et B. S. C. (3), t. x, p. 1033, et L. A. C., t. cclxxii, p. 182.

Smolka. — Action du permanganate de potasse sur le glucose en solution neutre, B. S. C., t. xlviii, p. 368, et M. f. C., t. viii, p. 1.

Sohst et Tollens. — Sur l'acide saccharique cristallisé (acide saccharolactonique) B. d. c. G., t. xxi, p 472.

Sorissen et Haus. — Sur la linamarine glucoside cyanhydrique retiré du linum usitatissimum J. P. C. (5), t. xxiv, p. 259, et Bull. de l'Acad. royale de Belgique (3), t. xxi, n° 5, 1891.

Sorokine. — Sur les anilides des galactones, B. d. c. G., t. xix, p. 513.

— Anilides et toluides des glucoses, B. S. C., t. l, p. 305.

— Formation d'acide lactique par la décomposition du lévulose par les alcalis caustiques et la baryte, B. S. C., t. xlv, p. 251.

— Sur les anilides du lévulose et du galactose, B. S. C., t. xlvi, p. 824.

Sostmann. — Solubilité du sulfate de calcium dans les dissolutions de sucre, B. S. C., t. viii, p. 376.

Soubeiran. — Expériences sur le glucose et le sucre de fruit, J. P. C. (3), t. ix, p. 327.

— Sur le sucre de fruit, J. P. C. (3), t. x, p. 18.

Soxillet. — Sur le glucose, J. P. C (5), t. ii, p. 169, et J. f. p. C., t. xxi, p. 246.

— Sur le maltose, J. P. C. (5), t. ii, p. 170, et J. f. p. C., t. xxi, p. 274.

Spica et Biscaro. — Glucoside extrait de la fleur de l'*Arum italicum*, B. d. c. G., t. xviii, p. 665.

Spiegel. — Sur la subérone, B. S. C., t. xxxviii, p. 199, et L. A. C., t. ccxii, p. 117.

SPOHR. — Influence de la température et des sels neutres sur l'inversion des sucres, B. d. c. G., t. XVIII, p. 589.

SPRING. — Observation sur la duplothiacétone, oxythiacétone, B. S. C. t. XL, p. 66.

STAHEL. — Sur quelques dérivés de la diphénylhydrazine et de la méthylphénylhydrazine, B. S. C. (3), t. V, p. 905.

STAS. — Recherches chimiques sur la phloridzine, A. P. C. (2), t. LXIX, p. 367.

STENHOUSE. — Sur la xanthoxyline, J. P. C. (3), t. XXV, p. 399 et A. d. C. u. P., nouvelle série, p. 251, et J. P. C. (3), t. XXXIV. p. 239, et A. d. C. u. P., t. XXXIV, p. 236.

STONE. — Sur les pentaglucoses, B. d. c. G., t. XXIII, p. 3791.

— Sur la détermination des hydrates de carbone dans le tubercule du batatas edulis, B. d. c. G., t. XXIII, p. 1406.

— Sur les hydrates de carbone de la gomme de pêcher, B. d. c. G, t. XXIII, p. 2574.

— Sur la détermination quantitative des pentoses dans les végétaux, B. d. c. G, t. XXIV, p. 3019.

— et LOTZ. — Xylose préparé avec les épis de maïs, B. d. c. G., t. XXIV, p. 1657.

— et TEST. — Note sur le xylose, B. S. C. (3), t. X, p. 1085.

— et TOLLENS. — Sur les pentosanes, B. S. C. (3), t. X, p. 533, et L. A. C., t. CCXLIX, p. 238.

STRECKER. — Sur l'arbutine et ses métamorphoses, R. C. P. et A., t. I, p. 67 et A. d. C. u. P., t. CVII, p. 208.

SULLIVAN. — Sur l'arabine et son sucre l'arabinose, C. S. (1889-90), p. 59.

— La raffinose de l'orge, J. P. C. (5), t. XIII, p. 277.

— Sur les sucres contenus dans quelques céréales et dans les graines germées, B. S. C., t. XLVIII, p. 284, et C. S., t. XLIX, p. 58.

T

TAFEL. — Sur la réduction des hydrazones, B. d. c. G., t. XXII, p. 1854.

TANRET. — Action des bases ammoniées sur le glucose, alcaloïdes produits, C. R., t. C, p. 1540-1543, et B. S. C., t. XLIV, p. 49-102.

— Sur les sucres de l'hespéridine et de l'isohespéridine (nouvelles formules de ces deux corps), B. S. C., t. XLIX, p. 20.

— Sur les hydrates de carbone du topinambour, C. R., t CXVII, p. 50.

Tanret et Villiers. — Sur une matière sucrée retirée des feuilles de noyer, C. R., t. lxxxiv, p. 393.

Thierfelder. — Sur l'acide glycuronique, B. d. c. G., t. xix, p. 3148.

Thoms. — Sur le dextrose du *Calamus aromaticus*, B. d. c. G., t. xxi, p. 1912.

Tiemann. — Sur quelques glucosides artificiels voisins de la coniférine, B. d. c. G., t. xviii, p. 3481-3493.

— Sur la glucosamine, B. d. c. G., t. xix, p. 49.

— Sur la glucovanilline et l'acide glucovanillique, B. d. c. G., t. xviii, p. 1595.

— et Haarmann. — Sur les acides isosacchariques, B. d. c. G., t. xix. p. 1257.

— et Landolt. — Pouvoir rotatoire du bromhydrate de glucosamine, B. d. c. G., t. xix, p. 155.

— et Léon (de). — Sur le glucoside de l'iris. C. R., t. cxvii, p. 438.

— et Kees. — Transformation de l'hélicine en glucosides plus riches en carbone, B. d. c. G., t. xviii, p. 1955.

— Sur quelques réactions de deux glucosides, l'hélicine et la glucovanilline, B. d. c. G., t. xviii, p. 1657.

Tillery et Macaglan. — Transformation du sucre en cellulose, J. P. C. (3), t. ix, p. 290.

Tollens. — Observation sur l'article de M. Ost (pouvoir rotatoire du lévulose et du sucre interverti), B. d. c. G., t. xxiv, p. 2000.

— Sur la raffinose, B. d. c. G., t. xviii, p. 26.

— Pouvoir rotatoire de la saccharose et de la dextrose, B. d. c. G., t. xvii, p. 1751-2234.

— Sur le pouvoir rotatoire spécifique du sucre de raisin, B. d. c. G., t. ix, p. 487.

— Sur la constitution des matières sucrées, B. d. c. G., t. xvi, p. 924.

— Sur la cause de la birotation du sucre de raisin, B. d. c. G., t. xxvi, p. 1799.

— et Meyer. — sur la détermination des poids moléculaires du raffinose et des formaldéhydes, par la méthode de Raoult, B. d. c. G., t. xxi, p. 1566.

— et Wheeler. — Sur la détermination du poids moléculaire de l'arabinose et du xylose par la méthode de Raoult, B. d. c. G., t. xxi, p. 3508.

— et Stone. — Sur la fermentation du galactose, B. d. c. G., t. xxi, p. 1572.

Torsellini. — Influence de la saccharine sur les réactions du glucose,

J. P. C. (5), t. xxi, p. 85, et Annali di chimica et di farmacologia, t. x, p. 137.

Traube. — Sur une hypothèse de dissociation ; sur la méthode cryoscopique et sur le point de congélation des solutions aqueuses de sucre de canne, B. d. c. G., t. xxiv, p. 1321.

— Sur les phénomènes cryoscopiques des solutions étendues de sucre de canne, B. d. c. G., t. xxiv, p. 3071.

U

Ubaldini. — Combinaisons de la mannite avec la chaux, la baryte et la strontiane, A. C. P. (3), t. lvii, p. 213.

Udranzky. — Réactions du furfurol, J. P. C. (5), t. xx. p. 168, et Zeitschrift für physiq. Chemie, t. xii, p. 355-377, et t. xiii, p. 248.

Urech. — Etude comparative de la lactobiose, de la saccharobiose et de la maltobiose, B. d. c. G., t. xviii, p. 3047.

— Influence de la température et de l'acide chlorhydrique concentré sur l'inversion des sucres, B. d. c. G., t. xvii, p. 2165, et t. xviii, p. 346.

V

Vauquelin. — Expériences sur les gommes arabique et adragante, A. C. P. (1), t. liv, p. 312 (1804).

— Note sur le mucilage de graine de lin et sur l'acide muqueux qu'il fournit au moyen de l'acide nitrique, A. C. P. (1), t. lxxx, p. 314 (1811.)

— Expériences sur l'acide sorbique, A. C. P. (2), t. vi, p. 337 (1817.)

Vernet. — Sur un glucoside extrait du lierre commun, J. P. C. (5), t. iii, p. 347.

Vignon. — Recherches sur la mannite, A. C. P. (5), t. ii, p. 433.

Villiers. — Recherches sur le mélézitoze, B. S. C., t. xxvii, p. 98.

Violette. — Sur le sucrate de chlorure de potassium, C. R., t. lxxvi, p. 485.

Voelkel. — Aldéhyde formée par le sucre, J. P. C. (3), t. xxvi, p. 159.

Volhard. — Sur la phénylhydrazonhydrazide de l'acide lévulique, B. S. C. (3), t. x, p. 433, et L. A. C., t. cclxvii, p. 106-113.

Volpert. — Contribution à l'étude des acides gluconiques, B. d. c. G., t. xix, p. 2621.

Von Grote et Tollens. — Indications sur l'acide lévulique, B. d. c. G., t. x, p. 1444.

Von Perls. — Transformation de la glycérine en sucre, B. S. C., t. v, p. 371.

Vulpius. — Sur le glucoside du condurango, J. P. C. (5), t. xii, p. 216 et Archiv. de pharm., avril 1885.

W

Wagner. — Sur l'oxydation des monacétones mixtes de la série grasse, B. S. C. (3), t. vii, p. 310 et J. f. p. C., t. xliv, p. 257-308.

— Sur l'oxydation des kétones, B. d. c. G., t. xviii, p. 2266.

Wallach. — Recherches sur les hydrates de carbone, B. S. C., t. xlvii, p. 577.

— Irisine, J. P. C. (5), t. xiv, p. 564 et Archiv. de pharm. 1886, p. 905.

Wanklyn et Erlenmeyer. — Sur la constitution de la mannite, R. C. P. et A., t. iv, p. 361.

— Mélampyrine, sa constitution, J. P. C. (3), t. xliii, p. 94 et Zeitschrift, für Chemie und pharm., t. v, p. 641.

Washburn et Tollens. — Sur le maïs et sur le saccharose cristallisé qu'on peut en extraire, B. d. c. G, t. xxii, p. 1047.

Wehmer. — Préparation d'acide citrique de synthèse par la fermentation du glucose, C. R., t. cxvii, p. 322.

— Le formose est-il un hydrate de carbone? B. d. c. G., t. xx, p. 2614.

— De la formation des hydrates de carbone dans les végétaux, J. P. C. (5), t. xvii, p. 580 et Botanische Zeitung, t. xlv, p. 713.

— et Tollens. — Sur la production d'acide lévulique, considéré comme moyen de reconnaître la présence des hydrates de carbone, B. d. c. G., t. xix, p. 507 et t. xxi, p. 230.

Weissberg. — Réaction du raffinose et du saccharose, B. S. C. (3), t. v, p. 533.

Wheeler et Tollens. — Sur le xylose, sucre de bois, et la gomme de bois, B. d. c. G., t. xxii, p. 1046.

Wiley. — Dosage de la dextrose, de la maltose et de la dextrine, dans le sucre de fécule, B. S. C., t. xxxix p. 251, et Chemical News, t. xlvi, p. 175.

Will. — Sur les sucres que l'on retire de l'hespéridine et de la naringine, B. d. c. G., t. xx, p. 1186, et J. P. C. (5), t. xvii, p. 326.

— Sur la naringine, B. d. c. G., t. xviii, p. 1311, et t. xx, p. 294.

— et Peters. — Réduction de l'isodulcite par l'action du brome, B. d. c. G., t. xxi, p. 1813.

— Oxydation du rhamnose (isodulcite), par l'acide nitrique, B. d. c. G., t. xx, p. 1697.

WINTER. — Sur le lévulose, B. d. c. G., t. XXI, p. 430 et J. P. C (5), t. XVII, p. 530 et Moniteur Scientifique, mars 1888.

WISLICENUS. — Action de la phénylhydrazine sur les lactones, B. d. c. G., t. XX, p. 401.

WITTSTEIN. — Action de la mannite sur le tartrate cupropotassique, B. S. C., t. VI, p. 483.

— Mannite, sa réduction, J. P. C. (4), t. III, p. 474 et Zeitschrift für chemie und pharm.

WOHL. — Transformation du dextrose en molécules plus simples, B. d. c. G., t. XXVI, p. 730.

— Oxymes du glucose et du lévulose, B. d. c. G., t. XXIV, p. 993.

— Sur la connaissance des hydrates de carbone, B. d. c. G., t. XXIII, p. 2084.

WOHLER. — Mannite dans le chiendent, J. P. C. (3), t. XI, p. 319 et A. d. C. u. P., t. LIX, p. 380.

WOLFF. — Sur l'acide β bromolévulique, B. d. c. G., t. XX, p. 425.

WURTZ. — Sur une aldéhyde alcool, C. R., t. LXXIV, p. 1361.

— Nouvelles recherches sur l'aldol, C. R., t. LXXVI, p. 1165 et J. P. C. (4), t. XVIII, p. 104.

— Dialdol, dialdane, B. S. C., t. XXIV, p. 100.

— Note sur le paraldol, modification polymérique de l'aldol, C. R., t. LXXXIII, p. 255.

— Action de la chaleur sur l'aldol, B. S. C., t. XXIX, p. 529.

— Sur quelques dérivés du dialdol, C. R., t. LXXXIII, p. 1259.

— Aldol ammoniaque, ses bases dérivées, C. R., t. LXXXVIII, p. 940-1154.

— Sur une base oxygénée de l'aldol, C. R., t. XCI, p. 1030.

— Sur l'aldol dialdanique, C. R., t. XCII, p. 1371.

— Sur la préparation de l'aldol, C. R., t. XCII, p. 1438.

— Action de la chaleur sur l'aldol et le paraldol, C. R., t. XCVII, p. 1525.

— Sur les principes sucrés (leçons faites à la Société chimique, 1883), p. 1.

YOSHIDA. — Quelques recherches sur la maltose, B. d. c. G., t. XIV, p. 365.

Z

ZEPHAROVICH. — Sur le dimorphisme de la mannite, B. S. C., t. XLIX, p. 263.

ZINCKE et KEKULÉ. — Sur les modifications polymériques de l'aldéhyde, B. d. c. G., t. III, p. 468 et t. IV, p. 468.

ZININ. — Recherches sur la benzoïde, B. S. C., t. VII, p. 260.

ZWENGER et KIND. — Sur la solanine et les produits de dédoublement, A. C. P. (3), t. LXIII, p. 377.

TABLE DES MATIÈRES

H

I

L

M

N

O

P

R

S

T

X

MONTPELLIER. — IMPRIMERIE GUSTAVE FIRMIN ET MONTANE, (ANCIENNE FACULTÉ DES SCIENCES).